

Horst Schäfer

SCHWERLÖSLICHE PHOSPHATE DES ZIRKON
ALS ADSORPTIONSMITTEL FÜR RADIONUKLIDE

Frankfurt am Main 1962

9/63

SCHWERLÖSLICHE PHOSPHATE DES ZIRKON
ALS ADSORPTIONSMITTEL
FÜR RADIONUKLIDE

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu
Frankfurt am Main

Vorgelegt von
HORST SCHÄFER
aus
FRANKFURT

JULI 1961

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan: Prof.Dr. K.Egle

1.Gutachter: Prof.Dr. K.Gleu

2.Gutachter: Prof.Dr.P.Royen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.1.1962

Tag der Promotion: 26.2.1962

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	5
Zusammenfassung	10
 <u>A L L G E M E I N E R T E I L</u>	 12
Versuche mit reinem Zirkonphosphat	18
Fällungen auf Trägern	19
Granulierungsversuche	19
Kieselsäurehaltiges Zirkonphosphat	20
 <u>E X P E R I M E N T E L L E R T E I L</u>	 27
I. Herstellung von reinem Zirkonphosphat	27
1.) Analyse	28
2.) Ionenaustauschversuche	32
a) mit $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	33
b) mit RdTh	36
II. Granulierungsversuche	43
III. Fällung von Zirkonphosphat auf Trägern	45
1.) Herstellung der Austauschersubstanzen	45
2.) Die Adsorption von $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	47
3.) Die Adsorption von RdTh -Gleichgewicht	50
a) Einfluß des Trägers	50
b) Einfluß der Salzsäurekonzentration	52
4.) Untersuchungen mit reinen Folgeprodukten der Th -Zerfallsreihe	52
a) Herstellung von RdTh und ThX	52
b) Herstellung von ThB , ThC , ThC''	54
c) Adsorptionsergebnisse	56
5.) Die Adsorption von $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ und ^{60}Co	64
6.) Beladung von Silikagel mit Zirkon- kationen und Phosphat-Anionen	65

7.) Elution mit anderen Mineralsäuren	69
8.) Die Adsorption an Zirkonhypophosphat, Titanphosphat und Zirkonarsenat	73
IV. Fällungen mit Kieselsäure	82
1.) Herstellung des kieselsäurehaltigen Zirkonphosphatgranulates	82
2.) Analyse	84
3.) Austauschkapazität und Regenerierung	87
4.) Röntgenstrukturanalyse	89
5.) Adsorptionsversuche	90
6.) Adsorption an anderen Phosphaten	101
7.) Radioaktive Mitfällungen - Versuche mit RdTh	111
V. Meßtechnik	115
Überblick	118
Lebenslauf	

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

HOLLEMAN	Lehrbuch der Anorganischen Chemie
SAMUELSON	Ion exchangers in analytical Chemistry
KUNIN	Ion exchange resins
BRESLER	Die radioaktiven Elemente
GMELIN	Band 42, Zirkon
REMY	Anorganische Chemie II
HERFORTH-KOCH	Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum
BLEULER-GOLDSMITH	Experimental Nucleonics
FÜNFER u. NEUEERT	Zählrohre und Szintillationszähler
WICKE u. RÖMER	Chemischer Apparatebau und Verfahrens- technik
SCHWARZENBACH	Die komplexometrische Analyse
BLASIUS	Chromatographie und Ionenaustausch in der analytischen und präparativen Chemie
HODGMAN	Handbook of Chemistry and Physics

B.H.Ketelle, G.E.Boyd J.Am.Chem.Soc.69 (1947)2800

- 1 Exchange Adsorption of ions from aqueous solutions
by organic Zeolithes.

W.Angersinger, jr. Rev.Phys.Chem.9 (1958)157

- 2 Ion exchange resins and membranes.

Deuel, Hutschneker Chim.Svizz.9 (1955)49

- 3 Chemie und Anwendung der Ionenaustauscher in Wis-
senschaft und Technik.

G.Brunisholz Chimia(Suizz) 9 (1955)97-124

- 4 Les echangeurs d'ions en chimie analytique et
préparative.

K.A.Kraus J.Am.Chem.Soc.73 (1951)9

- 5 Separation of Zr^{IV}/Nb^{V} in HCl/HF

- K.A.Kraus, H.O.Phillips J.Am.Chem.Soc.78 (1956)694
78 (1956)294
- 6 Adsorption on inorganic materials. Cation-exchange properties of Zirconiumphosphate.
- K.A.Kraus, T.A.Carlsson Nature, Lond.177 (1956)1128
7 Cation exchange properties of Zr^{IV} and W^{VI} -precipitates.
- K.A.Kraus U.S.A.E.C. ORNL 2159(1956)
8 Rapid separation by ion-exchange.
- K.A.Kraus, F.Nelson Annual Rev. of Nucl.Science
7(1959)31
- 9 Radiochemical Separation by Ion-exchange.
- E.R.Tompkins Analyst 77(1952)970-81
10 Die Selektivität von Austauschern.
- C.B.Amphlett, L.A.McDonald J.Inorg.Nucl.Chem.6(1958)220
11 Synthetic Inorganic Ion-exchanger Materials I .
- C.B.Amphlett A/CONF 15/P/271, Genf
12 The application of synthetic inorganic ion exchangers in atomic energy.
- C.B.Amphlett, L.A.McDonald J.Inorg.andNucl.Chem.
10(1959)69
- 13 Synthetic inorganic ion-exchange-materials III .
- A.Burdesej, M.L.Borlera Atti accad.sci.Torino, Classe sci.,
fis.,mat.e nat.94(1959/60)97-106
- 14 Das System ZrO_2 - P_2O_5 .
- I.J.Gal, O.S.Gal Int.Conf.on peaceful uses of Atomic
Energie A/Conf.15/P/468,1958
- 15 The ion exchange of Uran and some fission products on Ti and Zr-Phosphates.

- 16 E.M.Larsen, W.C.Fernelius Anal.Chem.15(1943)512
Herstellung von filtrierbarem Zirkonphosphat.
- 17 H.Kautsky Z.Naturf.9b(1954)569
Preparation of ion exchange media by surface charge reversal of silicagel.
- 18 H.Getrost, K.W.Kohlschütter Diss.TH Darmstadt, Juli 1958
Adsorption von Kationen an Silikagel.
- 19 C.Milione, Cetini, Ricca Atompraxis 5(1959)4;193
The elimination of traces of radioactive Elements from aqueous solutions. The use of basic Silicagel for the elimination of radioelements.
- 20 K.Lieser Naturwiss.47(1960)21;494
Sr-Adsorption an auf Silikagel gefälltem Bariumsulfat.
- 21 S.Ahrland, J. Grenthe Acta Chem.Scand.14(1960)1059-1076
The ion exchange properties of silicagel.
- 22 N.Yamagata Nippon Kagaku Zasshi 78(1957)513
Separation du ¹³⁷Cs en quantite faible par Chromatographie e par echange d'ions.
- 23 R.L.Hayes, W.R.Butler J.Chem.Educ.37(1960)590
Growth and decay of radionuclides.
- 24 A.Sorathesn, G.Bruscia N.S.A.15(1961)1084 CF 60-6-93
Mineral and sediment affinity for Radionuclides.
- 25 F.Martinola, L.A.Wegner Atompraxis 7(1961)6;223
Versuche zur Elution radioaktiver Stoffe aus Ionenaustauschern.
- 26 Anonym Anal.Chim.Acta 23(1960)145-146
The analytical Chemistry of Zirconium.

- 27 C.F.Him, C.A.Lucchei Anal.Chem.31(1959)1417
Determination of Zr in Zr-driers.
- 28 B.Sant Anal.Chim.acta 21(1959)221
Thiodiglycolsäure als Reagenz für Zr .
- 29 A.Scheer, H. Hartmann Magyar Kem.Folysirat 63(1957)295
Titrimetric Determination of Zr .
- 30 T.V.Healy, B.L.Davis N.S.A.(1960)248
Separation of fission product-Cs by Zirconiumphosphate.
- 31 G.M.Schwab Z.ang.Chem.53(1940)39
Aluminiumoxyd als Adsorbens
- 32 G.M.Schwab Z.ang.Chem.50(1937)546 und
51(1938)709
Adsorptionsversuche an Aluminiumoxyd zur Kationenab-
trennung.
- 33 S.A.Vosnesenskii Atomenergie-Dokumentation
CEA-tr-R 657
Sorption des isotopes radioactifs par l'hydroxide
d'aluminium.
- 34 K.Gleu, K.H.König Z.f.anorg.allg.Ch.290(1957)5/6;
270
Trägerfreies ThB, ThC und ThC" durch Ionenaustauscher.
- 35 E.A.C.Crouch, J.A.Corbett AERE C/R - 2325(1957)
The fast separation of the alkaline metals.
- 36 F.Hoyer Diplomarbeit, Univ.Ffm.
Sr/Y-Trennung durch Extraction mit TTA.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren des Ionenaustausches hat in neuerer Zeit im analytischen Labor, vor allem gefördert durch die speziellen Aufgaben der Radiochemie, eine hervorragende Stellung eingenommen. Obwohl zunächst das Schwergewicht auf die organischen Austauscher gelegt wurde (1), sind in den letzten Jahren anorganische Adsorbentien in den Vordergrund gerückt worden, da diese sich durch erhöhte Stabilität, Strahlenresistenz und Spezifität auszeichnen.

Neben natürlich vorkommenden Mineralien wurden synthetische anorganische Ionenaustauscher entwickelt, von denen sich die schwerlöslichen Phosphate, Wolframate und Molybdate vierwertiger Elemente als Kationenaustauscher besonders bewährt haben. Leider ist es wegen der gelartigen Struktur dieser Fällungen präparativ sehr schwierig, diese Verbindungen in größerer Menge einheitlich herzustellen und zu einer geeigneten Korngröße, wie sie für die Verwendung in Austauschersäulen erforderlich ist, zu verarbeiten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein geeignetes Verfahren zur Handhabung anorganischer Austauschersubstanzen unter Berücksichtigung dieser Schwierigkeiten zu entwickeln und deren spezifische Adsorptionseigenschaften mit verschiedenen Radionukliden zu testen.

Als wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen kann man zusammenfassen:

1.) Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung geeigneter schwerlöslicher Zirkonphosphate.

Nach Versuchen der Fällung anorganischer Verbindungen auf vorgeformten Trägern und ausführlichen Granulierversuchen, wie es der chronologische Aufbau der Arbeit wiedergibt, wurde eine Methode gefunden, die es gestattet, aus saurer Lösung gelartige Fällungen des Zirkonphosphates durch Natriumsilikat- und Acetonzusatz leicht filtrierbar zu machen. Sie sind in guter Ausbeute auch als Granulat herstellbar, so daß Versuchsreihen unter Variation der anionischen Komponente ausgeführt werden

konnten.

2.) Quantitative Abtrennung des ^{137}Ba vom ^{137}Cs .

Gefälltes Zirkonphosphat liefert als Adsorptionsmittel eine ausgezeichnete Trennung des ^{137}Ba vom ^{137}Cs . Das Caesium wird hierbei quantitativ adsorbiert, während das Barium eluiert werden kann. Die Reinheit der Abtrennung gelingt bis auf Spuren von 0,25% Cs im Ba.

3.) Herstellung eines $^{224}\text{Ra}(\text{ThX})$ -Generators.

Zirkonhypophosphat gestattet in 0,5n HCl eine Abtrennung des ThX vom RdTh-Gleichgewicht bis zu einer Reinheit von 99%, während Zirkonphosphat nur 95 - 96% erreicht.

Der Generator kann beliebig oft, d.h. jeweils nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes wieder eluiert werden.

4.) Die Adsorption der Lanthaniden.

Zirkonhypophosphat und Zirkonhexametaphosphat adsorbieren quantitativ die Elemente der seltenen Erden.

^{144}Ce , ^{147}Pm und ^{155}Eu wurden bis auf etwa 99,5% adsorbiert.

5.) Die Adsorption des $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Gleichgewichts.

Zirkonhypophosphat adsorbiert in 0,1n Hcl Yttrium.

Zirkonhexametaphosphat adsorbiert unter den gleichen Bedingungen Strontium und liefert einen Yttrium-Generator.

An Zirkontripolyphosphat wird das gesamte Gleichgewichtsgemisch quantitativ adsorbiert.

Die nach dem neuentwickelten Verfahren hergestellten kiesel-säurehaltigen Zirkonphosphate bewähren sich ausgezeichnet als Ionenaustauscher.

Ihre Trennleistung und Austauschkapazität entspricht voll und ganz den reinen Zirkonphosphaten.

Besonders auffallend ist der Unterschied in der spezifischen

Adsorption zwischen Zirkonphosphat und Zirkonhypophosphat, der im Verlauf der Arbeit besonders herausgestellt wird.

A L L G E M E I N E R T E I L

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß viele natürlich vorkommende Mineralien (Silikate, Zeolithe) Ionenaustauschereigenschaften aufweisen. Leider ist deren Anwendung in der Praxis viele Jahre nur auf die technische Wasserenthärtung beschränkt geblieben, da die chemische Stabilität dieser Verbindungen auf einen ziemlich engen pH-Bereich beschränkt und ihre Austauschkapazität im Vergleich zu den organischen Austauschern sehr klein ist (2-4).

Die Untersuchung dieser Verbindungen wurde durch die rapide Entwicklung der synthetischen organischen Austauscher in den letzten zwei Jahrzehnten sehr vernachlässigt.

Erst 1956 hat K.A. K r a u s (5-9) in Zusammenarbeit mit T.A. C a r l s o n und J.S. J o h n s o n (Oak Ridge) mitgeteilt, daß einige unlösliche Oxydhydrate saurer und basischer Natur Ionenaustauschereigenschaften besitzen. Außer der Wasserenthärtung haben sich nun in der gesamten Chemie neue Aufgabenbereiche eröffnet, zu deren Bearbeitung Ionenaustauscher herangezogen werden können, wie z.B.:

- a) der Ersatz unerwünschter Ionen durch gewünschte infolge doppelter Umsetzung,
- b) die partielle oder totale Entionisierung,
- c) die Konzentrierung von Ionen,
- d) die Trennung von Ionen,
- e) die Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten (Ladungssinn eines Ions, Gleichgewichtslage in einem Komplex),
- f) die Trennung der Elektrolyten von Nichtelektrolyten,
- g) die Lenkung chemischer Reaktionen, vor allem Katalysen der organischen Chemie.

Wir haben uns in vorliegender Arbeit mit der Trennung von Ionen beschäftigt und zu diesem Zweck die anorganischen Ionenaustauscher untersucht, da diese gegenüber den organischen folgende Vorteile aufweisen:

- 1.) sie sind thermisch und chemisch wesentlich stabiler,
- 2.) sie sind gegenüber radioaktiver Strahlung wesentlich resistenter,
- 3.) sie sind in gewissen Fällen den organischen Austauschern durch größere Selektivität wesentlich überlegen (10).

Es wurde an die Arbeit von K.A. K r a u s über "Ion exchange properties of hydrous oxides" angeknüpft, welcher zunächst die Zeolithe auf ihre Austauschereigenschaften hin untersucht hat. Da diese aber sowohl in stark saurer als auch in stark basischer Lösung zersetzt werden, blieb ihre Anwendung auf die Chromatographie organischer Verbindungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln beschränkt.

Auf der Suche nach weiteren anorganischen Verbindungen mit Ionenaustauschereigenschaften stieß K r a u s auf die unlöslichen Oxydhydrate des Zirkons, die sowohl gegen Säuren und Basen als auch gegen oxydierende und reduzierende Reagentien beständig sind. Aufgrund der bereits bekannten Erfolge bei Adsorptionsversuchen konnten auch Ionenaustauschereigenschaften erwartet werden.

Versuchen wir nun die Modellvorstellung eines organischen Austauschers auf diese anorganischen Oxydhydrate zu übertragen. Die meisten organischen Austauscher kann man als vernetzte Polyelektrolyte hohen Molekulargewichtes betrachten, die in einer unlöslichen Matrix verankert sind.

Beim anorganischen Austauscher werden dagegen während der Hydrolyse vieler Metallionen auf der einen Seite des isoelektrischen Punktes positiv geladene Polymere und auf der anderen Seite negativ geladene Polymere gebildet. Wenn diese polymeren Aggregate in einem dreidimensionalen unlöslichen Gitter eingebaut sind, entstehen Anionen- oder Kationenaustauscher, wie sie z.B. im Fall der Oxydhydrate vorliegen. Tatsächlich stellte sich das Zirkonoxyhydrat als schwach basischer Anionenaustau-

scher heraus, der Cl' , Br' und No_3' Ionen auszutauschen in der Lage ist. Die Selektivität für komplexe Anionen war dagegen nur sehr gering.

In der Folgezeit erwiesen sich auch andere unlösliche Hydroxyde, wie die des Sn^{IV} , Th^{IV} , Ti^{IV} , Cr^{III} , Fe^{III} und Al^{III} als Anionenaustauscher.

Da natürlich nicht alle Elemente unlösliche Oxydhydrate bilden (P, As) und andere zu dispers sind, um im Säulenverfahren untersucht zu werden (Mo^{VI} , W^{VI}), hat K r a u s andere Verbindungen, wie die Wolframate, Molybdate, Vanadinate und Phosphate des Zirkons eingesetzt und auffallend gute Adsorptionseigenschaften festgestellt, die später von A m p h l e t t als tatsächlicher Ionenaustausch gedeutet werden konnten (11-13).

Das Prinzip des Kationenaustausches an organischen Austauschern beruht bekanntlich darauf, daß das auszutauschende Kation mit dem Harz (Resin) reagiert, indem es das Wasserstoffion ersetzt. Wir können diesen Vorgang allgemein folgendermaßen formulieren:

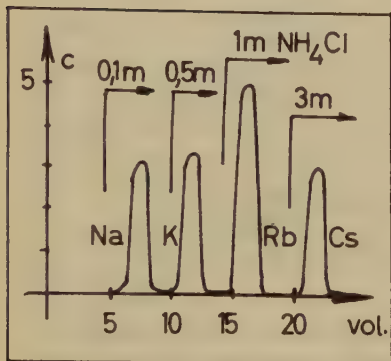
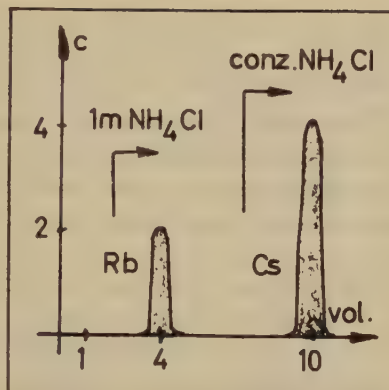


In Analogie hierzu kann man den am Zirkonphosphat adsorbierten Phosphatgruppen die gleichen Fähigkeiten zuschreiben. Nach einer quantitativen Analyse des reinen Zirkonphosphates besitzt die Fällung etwa die Zusammensetzung: $\boxed{\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{aq}}$ (14), worin also die beiden Wasserstoffionen gegen andere Kationen austauschbar sind.

Bei seinen Untersuchungen an Fällungen von Phosphor-, Molybdän- und Wolframsäure erhielt nun K r a u s auch in stark saurer Lösung keinen Anionenaustausch, sondern Kationenaustauschereigenschaften, die ihn die Lage versetzen, Alkalien und Erdalkalien sowie Fe^{III} - und Al^{III} -Ionen an diesen Substanzen zu adsorbieren.

Für genaue Studien bediente er sich des Säulenverfahrens und erreichte eine ausgezeichnete Selektivität bei Verwendung kleiner Säulen mit einem Durchmesser von 0,25cm bei 12cm Höhe.

Als typisches Beispiel sei eine Rb/Cs-Trennung angegeben, die K r a u s an Zirkonphosphat ausgeführt hat. Während mit in NH_4Cl -Lösung das Cs adsorbiert bleibt, kann das Rb quantitativ eluiert werden. Erst eine Umstellung der Säule auf konzentrierte Ammonchloridlösung führt zur Desorption des Cs.



Eine fraktionierte Abtrennung der Alkalien gestattet Zirkonwolfram als Kationenaustauscher bei exakter Abstufung der NH_4Cl -Normalität und sorgfältiger Elutionstechnik, wie sie nebenstehend im Diagramm angegeben wird.

In einer ausführlichen Arbeit von G a l (15) wurden im Jahre 1958 Zirkonphosphat und Titanphosphat als spezifische Adsorbentien zur Aufarbeitung radioaktiver Spaltprodukte getestet. Hierbei war es besonders schwierig, Zirkonphosphat in ausreichenden Mengen als einheitliches Produkt und in gleichmäßiger Körnung herzustellen.

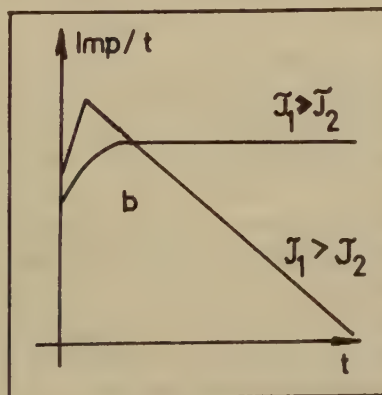
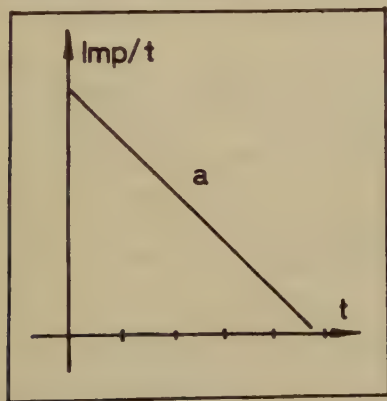
Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Handhabung dieser anorganischen Fällungen zu entwickeln und mit folgenden Radioelementen zu untersuchen:

Beladung mit der radioaktiven Komponente erfolgen. Die Aktivität wird in möglichst kleinem Lösungsvolumen aufgegeben, so daß sie in die oberste Zone des Austauschers bei langsamem Tropfenlassen eindringen kann. Eine längere Einwirkzeit bewährt sich in den meisten Fällen durch Erhöhung der Trennleistung, ebenso wie eine tropfenweise Elution, damit sich das Gleichgewicht an den theoretischen Böden wiederholt neu einstellen kann.

Es wird mit einem Volumen von 15ml Elutionsmittel gearbeitet, welches man am unteren Ende der Austauschersäule in einem Erlenmeyerkölbchen auffängt. In flachen Meßschalen, die bei einem Durchmesser von 45mm und einer Höhe von 10mm genau 15ml fassen, wird die eluierte Lösung dann unter dem Geiger-Müller-Zählrohr bei Grenzsichtdicke in einer lichtdichten Meßkammer gemessen.

Zur Aufnahme einer Abklingkurve wird die Aktivität der Lösung in gewissen Zeitabständen, die von der Halbwertszeit bestimmt werden, ermittelt. Der Verlauf der Abklingkurve gibt Aufschluß über spezifische Adsorptionsvorgänge.

Wird z.B. aus einem radioaktiven Gleichgewicht zwischen einer langlebigen Mutter- und einer kurzlebigen Tochter-Substanz eine der beiden Komponenten adsorbiert, so gibt es folgende vier Möglichkeiten:



- a) Die Muttersubstanz wird quantitativ adsorbiert, das Folgeprodukt fällt mit der ihm eigenen Halbwertszeit ab.

- b) Die Tochtersubstanz wird adsorbiert, aus der Muttersubstanz erfolgt Nachbildung des Folgeproduktes bis zur Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes.
- c) Mutter- und Tochtersubstanz werden adsorbiert, das Eluat liefert keine eigene Impulsrate.
- d) Mutter- und Tochtersubstanz werden nicht adsorbiert. Das Eluat liefert die im Versuch eingesetzte Impulsrate, welche mit der Halbwertszeit der Muttersubstanz abfällt.

Versuche mit reinem Zirkonphosphat.

Es ist bekannt, daß bei der Fällung von Zirkonoxychlorid mit o-Phosphorsäure oder Natriumphosphat-Lösung ein röntgenamorpher Niederschlag entsteht, der auch in starken Mineralsäuren unlöslich ist. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man aber Niederschläge wechselnder Zusammensetzung, die meistens einen Überschuß an Phosphorsäure enthalten. Ob es sich dabei um saure Phosphate handelt, oder ob die überschüssige Phosphorsäure nur durch Adsorption festgehalten wird, ist noch nicht geklärt.

Nach Vorschriften von I. J. G a l, die im experimentellen Teil der Arbeit ausführlich wiedergegeben werden, wurde reines Zirkonphosphat und Zirkonwolframat in kleinen Mengen hergestellt. Diese Präparation stößt auf große Schwierigkeiten, da die entstehende gelartige Fällung sich nur sehr langsam abfiltrieren oder absaugen läßt (16). Das Zirkonphosphat wird erst dann angenähert kristallin, wenn man kleinste Mengen Zirkonphosphat in großen HCl-Volumina darstellt.

Eine verbesserte Filtrierbarkeit konnte durch Zusatz von Aceton während der Ausfällung des Zirkonphosphates erreicht werden.

Nach öfterem Dekantieren mit destilliertem Wasser, wurde die Substanz bei Zimmertemperatur getrocknet und anschließend die gewünschte Korngröße (0,2 bis 0,3 mm) abgesiebt. Die Ausbeute an granuliertem Produkt beträgt hierbei nur etwa 20 bis 30%.

Bei ersten orientierenden Austauschversuchen mit RdTh und $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ hat sich gezeigt, daß das so synthetisierte Zirkon-

phosphat starke Adsorptionseigenschaften für $^{228}\text{Th}^{+++}$ und $^{137}\text{Cs}^+$ besitzt, während $^{224}\text{Ra}^{++}$ und $^{137}\text{Ba}^{++}$ eluiert werden. Allerdings sind diese Effekte nicht streng reproduzierbar, da in der Säure kleinste Teilchen des Granulates abgelöst werden können, so daß das eventuell daran adsorbierte Radioisotop in das Eluat gelangt. Diese Störung konnte bei der Cs/Ba-Trennung nach mehrmaliger Elution festgestellt werden.

Fällungen auf Trägern.

Um diese Schwierigkeiten bei der Herstellung und Körnung zu umgehen, wurde ein anderer Weg beschritten. Zirkonphosphat wurde auf bereits vorgeformten Trägern (Silikagel, Ton, Holzkohle usw.) gefällt. (17-21)

Dies wurde zunächst dadurch versucht, daß mit dem gewünschten Träger gefüllte Austauschersäulen nacheinander mit Lösungen von Zirkonoxychlorid und Phosphorsäure gespült wurden. Die dabei in der Säule entstehende Fällung wurde aber so dispers, daß das Elutionsmittel auch nach langem Spülen mit Salzsäure eine Trübung aufwies.

Besser war das Ergebnis, die Fällung außerhalb der Säule in Anwesenheit der adsorptionsinaktiven Träger vorzunehmen, nach einigen Stunden Einwirkzeit das beladene Trägermaterial abzuspielen und in die Austauschersäulen zu geben.

Obwohl prinzipiell bei der Adsorption dieselben Ergebnisse wie bei den reinen Zirkonphosphaten erhalten wurden, bestehen doch auch hier graduelle Unterschiede, vor allem in der Sauberkeit der ausgeführten Abtrennungen, die für die Austauscherherstellung nach einem neuen Verfahren sprechen.

Körnungsversuche mit einer ERWEKA-Granuliertmaschine blieben leider ohne Erfolg, da diese Maschine durch Säure sehr leicht angegriffen wird, und ihre Verwendung außerdem nur bei großen Substanzmengen (200 bis 500g) infrage kommt.

Granuliertversuche.

Es wurde deshalb ein nach einem anderen Verfahren arbeitender Granulierteller hergestellt. Ein schräggestehender PVC-Teller von etwa 50cm Durchmesser, der auf einer kugelgelagerten Achse

mit veränderlicher Neigung in Drehung versetzt werden kann, soll mit feinstkörnigem Zirkonphosphat bestreut werden. Das Zirkonphosphat wurde in einer Kugelmühle gemahlen. Durch Besprühen des Pulvers mit einer verdünnten Wasserglaslösung sollten sich die Teilchen bei der dauernden Bewegung mit zahlreichen Kugelschalen umhüllen. Trotz kleinster Korngröße sollten wegen der großen Porösität ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften erreicht werden.

Außer mit reinem Zirkonphosphat wurden derartige Granulierungsversuche mit Aluminiumoxyd (nach B r o c k m a n n und Faser-tonerde) sowie Kieselgur ausgeführt. Diese Substanzen wurden mit verdünnter Natrium-Silikat-Lösung besprüht, und die entstehenden größeren Teilchen in Austauschersäulen mit $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ getestet.

$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ Gleichgewicht hat sich als Testsubstanz sehr gut bewährt, da einerseits das Caesium sehr gut adsorbiert wird und andererseits die Reinheit des Barium wegen seiner kurzen Halbwertszeit sehr schnell kontrolliert werden kann.

Bei Untersuchung der mit dem Granulierteller hergestellten Austauscher fiel diese Abtrennung sehr negativ aus. Bei Elutionen wurde meistens das Cs/Ba -Gleichgewicht analysiert. Eine Erklärung hierfür ist vielleicht darin zu finden, daß die z.B. am Zirkonphosphat befindlichen austauschaktiven Zentren durch eine Wasserglashaut überzogen sind, und deshalb kein Austausch mehr stattfinden kann.

Versuche, das Zirkonphosphat mit viskoser Natronlauge zu besprühen, blieben ebenfalls erfolglos, da die entstandenen Partikel in Salzsäure sofort zerfallen.

Deshalb blieb auch diese Methode, zu einem für Austauschersäulen geeigneten Granulat zu kommen, ohne Erfolg.

Kieselsäurehaltiges Zirkonphosphat.

In einer anderen Weise haben aber diese Untersuchungen einen Weg gezeigt, durch Kombination der reinen Zirkonphosphatfällung mit einer Kieselsäurefällung in starker Salzsäure zu einem Präparat zu kommen, dessen austauschfähige Gruppen auch an der Oberfläche liegen. Über die verschiedenen Untersuchungen bis zur Entwicklung eines geeigneten Verfahrens der Herstellung von Zirkonphosphat bis zu seiner Körnung soll nun aus-

föhrlich berichtet werden.

Beim Ansäuern einer verdünnten Wasserglaslösung entsteht eine stark wasserhaltige Kieselsäure als voluminöser Niederschlag. Es wurde nun versucht, die Fällung gleichzeitig mit der Fällung von Zirkonphosphat auszuführen, um die Zirkonphosphatmoleküle gleichmäßig in das Kieselsäuregerüst einzubauen. Es entsteht aus der gelartigen Fällung bei Wasserglaszusatz eine weiße Paste, die kristalline Ansätze zeigt, aber auch nur sehr schwer absaugbar ist.

Während eine Fällung in der Hitze keine Verbesserung zeigte, war die Zugabe von Aceton während der Fällung, wie bereits bei der Synthese des reinen Zirkonphosphates festgestellt wurde, sehr erfolgreich. Die dehydratisierende Wirkung des Ketons gestattet ein äußerst gutes Absaugen oder Abfiltrieren. Von entscheidender Bedeutung ist allerdings die Reihenfolge der Zugabe der Fällungszusätze.

Es besteht z.B. die Möglichkeit, das Natriumsilikat zuerst zur sauren Lösung des Zirkonoxychlorids zu geben und dann erst die Phosphatlösung zuzusetzen.

Adsorptionsversuche haben gezeigt, daß dadurch die Austauschereigenschaften des Zirkonphosphates stark reduziert werden. Ursache hierfür scheint zu sein, daß anstelle des Zirkonphosphates primär Silikate wechselnder Zusammensetzung entstehen.

Außerdem ist die Acetonzugabe nach der Fällung ohne Einfluß auf die Filtrierbarkeit des kieselhaltigen Zirkonphosphates, während dessen Anwesenheit bei der Fällung ein gut abzusaugendes Präparat liefert.

Es hat sich deshalb sehr bewährt, das Aceton gleichzeitig mit der Phosphatlösung einzutropfen.

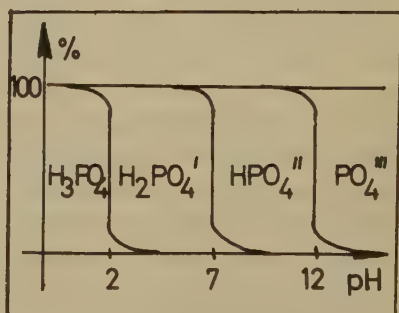
Man erhält also, wie im experimentellen Teil ausführlich mitgeteilt wird, das gesuchte Zirkonphosphat-Austauschermaterial in folgender Weise:

- 1.) Auf einem Magnetrührer erwärmt man die Lösung von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 0,5n HCl gelinde auf etwa 45°C. Ein weiteres Erhitzen ist zu vermeiden, da Aceton bereits bei 56°C siedet.
- 2.) Man tropft die mit Aceton versetzte kalte Phosphatlösung, ebenfalls in 0,5n HCl, unter starkem Röhren zu.

- 3.) Die mit destilliertem Wasser verdünnte Silikatlösung wird ebenfalls langsam zugegeben und noch etwa 30 Min. in der Kälte weitergerührt. Wie oben besprochen wurde, hat es sich bewährt, die Silikatlösung wegen der Entstehung von Zirkonsilikaten erst nach Abschluß der Zirkonphosphatfällung zuzugeben.
- 4.) Die weiße Paste wird abgesaugt und mit stark verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen.
- 5.) Man läßt das Präparat etwa 2 Tage auf einem Filtrierpapier bei Zimmertemperatur trocknen und zerkleinert das feuchte Produkt öfters mit einem Hornspatel.
- 6.) Ist das Präparat gut trocken, so wird mit verschiedenen Sieben die geeignete Korngröße abgetrennt.

Dieses Granulat ist auch in starken Mineralsäuren beständig. Es sedimentiert sehr gut in den Säulen und schrumpft - im Gegensatz zu vielen organischen Austauschern - nur ganz unwesentlich.

Wegen der leichten Präparationsmöglichkeit wurde bei den weiteren Untersuchungen sowohl die anionische als auch die kationische Komponente variiert. Da die Phosphorsäure aufgrund ihrer Dissoziationskonstanten bei den verwendeten Salzsäurekonzentrationen vorwiegend als H_3PO_4 bzw. $\text{H}_2\text{PO}_4'$ vorliegt, wurde das Schwergewicht auf die bei Variation der anionischen Phosphatkomponente zu erwartenden Adsorptionsunterschiede gelegt. Es wurden deshalb auch andere Zirkonphosphate hergestellt mit



$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ - Natriumhypophosphat

$(\text{Na PO}_3)_6$ - Natriumhexametaphosphat

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ - Natriumtriphosphat

sowie Titanphosphat und Zirkonarsenat, wobei sich in allen Fällen das Herstellungsverfahren über die kieselsäurehaltigen Verbindungen gut bewährt hat.

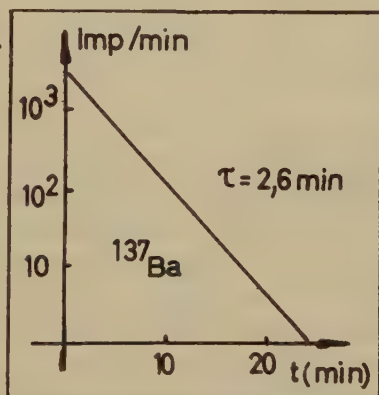
Es wurden nun Adsorptionsversuche mit verschiedenen Radionukliden unternommen. Dabei konnte festgestellt werden, daß eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des reinen und des kieselsäurehaltigen Zirkonphosphates besteht. Beide Substanzen verfügen über gleichmäßig gute Adsorptionseigenschaften, so daß die Kieselsäure trotz ihrer ausgezeichneten Einflüsse auf die Handhabung anorganischer Fällungen keine nachteiligen Einflüsse ausübt.

Die Befürchtung, daß die Trennwirkung und Spezifität teilweise eingebüßt werden könnte, traf in keiner Weise zu, wie folgende Beispiele beweisen:

Wie mit Szintillationsmessungen festgestellt werden konnte, gestattet das Zirkonphosphat eine quantitative Abtrennung des $2,6m\text{-}^{137}\text{Ba}$ von seiner langlebigen Muttersubstanz, dem $30a\text{-}^{137}\text{Cs}$, welches sehr stark adsorbiert wird.

Wir erhalten eine Abklingkurve mit der Halbwertszeit von 2,6 Min., die bis auf einen Endwert von 0,25% abfällt. Da das kurzlebige Barium nach etwa 10 Halbwertszeiten zum allergrößten Prozentsatz wieder nachgebildet ist, kann die Säule als ^{137}Ba -Generator benutzt und nach etwa je 25 Min. erneut mit der gleichen Reinheit eluiert werden.

Die im Vergleich zum Barium auffallend große Affinität des Caesium zum Zirkonphosphat, wurde bereits von verschiedenen Autoren (22-25) festgestellt.

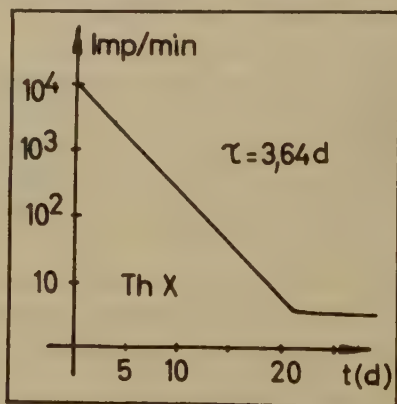


Entsprechend den allgemeinen Regeln des Ionenaustausches sollten höherwertige Ionen stärker adsorbiert werden, als Ionen niederer Wertigkeitsstufen. Außerdem sollte aufgrund der Ionenradien innerhalb der homologen Reihe z.B. das Caesium⁺ schwächer adsorbiert werden als Lithium⁺, und Barium⁺⁺ schwächer als Magnesium⁺⁺.

IONENRADIEN.	
Mg ⁺⁺	0,65 Å
Ca ⁺⁺	0,99 Å
Sr ⁺⁺	1,13 Å
Ba ⁺⁺	1,35 Å
Ra ⁺⁺	1,42 Å
Cs ⁺	1,69 Å

Die besonders bevorzugte Adsorption des Cs⁺ im Vergleich zu der des Ba⁺⁺ könnte durch die Hydratation der Ionen erklärt werden. Quantitative Aussagen sind aber nicht möglich, da die Radien der hydratisierten Ionen bekanntlich sehr undefiniert sind. Über die Probleme, die bei der Messung des ¹³⁷Ba^m-Abfalles mit Hilfe des Geiger-Müller-Zählrohres auftreten und deren Beseitigung durch Messung mit Szintillationszählern sollen in späteren Abschnitten der Arbeit Angaben gemacht werden.

Ein weiterer Generator läßt sich beim Beladen einer Zirkonhypo-phosphatsäule mit RdTh erzeugen. Hier kann das ThX wiederholt abgezapft werden, wenn auch in diesem Fall die Muttersubstanz, das RdTh zu maximal 1% mitelu-iert wird. Ein Anteil des lang-lebigen ¹⁹²Th von etwa 1% konnte auch bei Verwendung größerer Säulen mit einer höhe-ren Zahl theoretischer Böden bzw. durch doppelten Austausch nicht adsorbiert werden. Über die spe-zifische Adsorption der durch Ionenaustausch und flüssig-flüssig-Extraktion einzeln her-gestellten Glieder der Th-Zerfallsreihe gibt ein spezieller Ab-



schnitt im experimentellen Teil der Arbeit Auskunft.

Besonders interessant ist aber die auffallende Adsorptionskraft des Zirkonhypophosphates und des Zirkonhexametaphosphates für die seltenen Erden. Sowohl das ^{147}Pm als auch das ^{155}Eu wird in 0,5n HCl quantitativ adsorbiert, während das Zirkonphosphat diese Eigenschaft nicht aufweist.

Im Anschluß an die Versuche mit Radionukliden wurden Austauschversuche mit inaktiven Calcium- und Magnesiumlösungen ausgeführt. Auf die Austauscher wurden 0,1m Lösungen von Magnesiumchlorid bzw. Calciumchlorid gegeben und fraktioniert eluiert. Aufgrund der komplexometrisch bestimmten Ca und Mg-Gehalte im Eluat läßt sich die Adsorption der Erdalkalien am Zirkonphosphat bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß sofort nach Elution des ersten Säulenvolumens der Durchbruch stattfindet, so daß von einer Adsorption keine Rede sein kann. Diese Ergebnisse decken sich erwartungsgemäß mit den Erfahrungen, die im Laufe der Arbeit am ^{137}Ba und ^{224}Ra gemacht wurden.

Eine weitere interessante Frage ist die nach der Austauschkapazität der kieselsäurehaltigen Zirkonphosphate.

Hierzu wurden 3g Zirkonphosphat mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und mit einer bestimmten Menge 0,1n NaCl-Lösung bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 34 Stunden wurde in der abfiltrierten Lösung die Salzsäure, die durch Austausch von Na^+ gegen H^+ -Ionen entstanden ist, titrimetrisch bestimmt. Während die Austauschkapazität des reinen Zirkonphosphates von C.B.A. A m p h l e t t zu 5 mequiv/g bestimmt wurde, ergab die Bestimmung in unserem Fall durchschnittlich 3 bis 3,5 mequiv/g. Sie liegt also durchaus in derselben Größenordnung.

Die Regenerierung der beladenen Säulen, die mit Kochsalzlösungen und Perchlorsäure verschiedener Normalitäten untersucht wurde, ließ sich im Falle des ^{137}Cs mit konzentrierter Perchlorsäure erreichen.

Außer der quantitativen Analyse des Zirkonphosphates mit einer Zirkon-, Phosphat- und Silikatbestimmung, über die im experimentellen Teil ausführlich berichtet wird, wurde eine Röntgen-

strukturanalyse ausgeführt, um festzustellen, ob Reflexe nachzuweisen sind, die auf kristalline Zentren im $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ oder im Zirkonphosphat hindeuten. Es ist dies die exakteste Möglichkeit zur Strukturaufklärung.

Mit ihrer Hilfe konnte qualitativ nachgewiesen werden, daß die gefundenen Reflexe eindeutig dem $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ zuzuordnen sind, während das reine Zirkonphosphat röntgenamorphen Charakter besitzt.

Im weiteren Verlauf ist noch eine Frage gestellt worden, die zugunsten des Säulenverfahrens entschieden wurde. Es sollte versucht werden, die aktive RdTh -Lösung bereits beim Fällungsprozeß zuzusetzen und dieses beladene Zirkonphosphat, auf einer Fritte abgesaugt, als Generator für reines ThX zu verwenden. Ein stufenweiser Austausch wie im Falle der Säulenmethode fehlt hier naturgemäß, so daß die Reinheit des Eluates nicht so gleichmäßig gewährleistet sein kann. In der Tat wurden zwar recht gute und einfache ThX -Abtrennungen (RdTh -Gehalt 3-6%) erzielt, aber bessere Erfolge blieben aus.

Auffallend war dabei die Feststellung, daß das Zirkonhypophosphat bei ersten Elutionsversuchen zunächst das ThX wesentlich fester adsorbiert hält, so daß die Impulsausbeute anfänglich nur sehr gering war. Aber auch bei späteren Elutionen wurde bei erhöhter Ausbeute die dem Säulenversuch entsprechende Reinheit (etwa 1%) nicht erreicht.

Im Verlauf der Arbeit haben wir gesehen, daß die Möglichkeit besteht, synthetische anorganische Kationenaustauscher in einfacher Weise herzustellen. Wie an verschiedenen Beispielen nachgewiesen werden konnte, haben sie sich bei der Lösung spezifischer Adsorptionsaufgaben bewährt, so daß sie unter anderem auch zur Aufarbeitung von Kernspaltprodukten eingesetzt werden können.

Wie aus neuen Veröffentlichungen hervorgeht, verschiebt sich in vielen Forschungszweigen das Schwergewicht von den organischen Austauschern auf die anorganischen Adsorbentien, unter denen das Zirkonphosphat eine ausgezeichnete Rolle spielt.

Die systematische Untersuchung weiterer schwerlöslicher Niederschläge höherwertiger Elemente wird in Zukunft neue Wege zur Abtrennung von Radionukliden öffnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Herstellung von reinem Zirkonphosphat

I. J. G a l (15) hat in seiner Veröffentlichung anlässlich der Genfer Atomkonferenz folgende Laborvorschrift zur Herstellung von Zirkonphosphat mitgeteilt:

1. Vorschrift: Die Lösung von 30g Zirkonoxychlorid in 500 ml 4n HCl wird langsam auf dem Magnetrührer in eine Lösung von 500 ml einer 12%igen Phosphorsäure, ebenfalls in 4n HCl, gegeben. Man läßt die gelartige weiße Substanz etwa 48 Std. stehen und filtriert dann ab. Nach gründlichem Waschen mit 4n HCl und anschließend mit destilliertem Wasser, bis das Filtrat einen pH-Wert von 4 besitzt, wird bei 80°C die Hauptfeuchtigkeit entzogen und dann bei Zimmertemperatur getrocknet. Um evtl. noch vorhandene Zirkonylphosphatgruppen zu Zirkonphosphat umzusetzen und somit die Ionenaustauscheigenschaften weiter zu erhöhen, wird die getrocknete Substanz nochmals bei 50°C mit verdünnter Phosphorsäure (1:3), die etwas Salzsäure enthält, behandelt. Nach dieser Reaktion wird das weiße Produkt abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die für säulenchromatographische Untersuchungen am besten geeignete Korngröße zwischen 0,1 und 0,2mm (DIN 30 + DIN 50) wird abgesiebt.

Präparativ hat sich nun gezeigt, daß es sehr schwierig ist, nach dieser Vorschrift ein zur Verwendung in Säulen geeignetes Produkt in größeren Mengen herzustellen. Nur kleine Ansätze in großen Flüssigkeitsvolumina ließen sich auf einer Glasfilternutsche absaugen, während konzentriertere Fällungen die Fritte sofort verklebten. Außerdem fällt das Zirkonphosphat in trockenem Zustand als staubfeines Pulver an und ist zur Säulenfüllung ungeeignet, da die Durchflußgeschwindigkeit für das Elutionsmittel, vorallem bei Radionukliden kurzer Halbwertszeit, sehr klein wird. Es wurde vergeblich versucht, durch Sieben des noch feuchten Zirkonphosphats eine geeignete Körnung zu erreichen.

Leider erwies sich auch eine Laborgranuliermaschine der Firma ERWEKA, Frankfurt(M), als ungeeignet, da sie einerseits durch den Salzsäuregehalt der Paste korrodiert, andererseits aber auch nur eine walzenförmige Körnung liefert, die bei Wasserberührung auf der Austauschersäule sofort zerfällt. Ein dritter Nachteil ist die ungünstige Dimensionierung der Maschine, die nur bei Einsatz größerer Substanzmengen (300 bis 500g) zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Auf die eigene Konstruktion eines Granuliertellers, der diese Schwierigkeiten behebt und nach einem anderen System arbeitet, wird später noch eingegangen.

Um aber zunächst einen Einblick in die spezifischen Adsorptionseigenschaften des Zirkonphosphates zu bekommen, wurde nach einem zweiten Verfahren eine kleine Menge des Austauschers hergestellt und trotz schlechter Ausbeute an Granulat auf die geeignete Korngröße abgesiebt.

2. Vorschrift: Bei etwa 60°C wurde auf einem beheizten Magnet-rührer die Lösung von 4g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1500 ml 6n HCl zu einer Lösung von 4g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls in 1500 ml 6n HCl gegeben. Man läßt noch etwa 1 Std. rühren und saugt nach 24stündigem Stehen auf einer Nutsche ab. Waschen mit 0,5n HCl und anschließend mit reichlich Aceton liefert ein recht geeignetes, körniges Produkt, das bei 80°C getrocknet werden kann. Eine Erhöhung der Säurekonzentration liefert eine bessere Körnung.

1.) A n a l y s e

Bevor wir an die Untersuchung der Ionenaustauschereigenschaften gehen, soll eine quantitative Analyse des Austauschers angegeben werden (26-29).

Es ist nicht zu erwarten, daß das Zirkonphosphat der Formel $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ entspricht, wie von verschiedenen Autoren bestätigt wird. Vielmehr entstehen Phosphate der Form $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ für die allgemein auch die Formel $x \cdot \text{ZrO}_2 \cdot y \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot z \cdot \text{H}_2\text{O}$ angegeben werden kann.

Es ist anzunehmen, daß die Fällung nach einem Zr/P-Verhältnis von 1:2 zusammengesetzt ist. Deshalb wurde Zirkonphosphat beim Ansatz einmal aus einem Mischungsverhältnis von etwa $\text{Zr:P}=1:1,25$,

d.h. - bezogen auf obige Formel - mit einem Zirkonüberschuß, und ein anderes Mal aus einem Mischungsverhältnis von $\text{Zr:P}=1:2,5$, also mit einem Phosphatüberschuß hergestellt. In der klaren, überstehenden Lösung wurde aus einem aliquoten Teil das Zirkon komplexometrisch (E. Merck A.G.: Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex.) und das Phosphat graphimetrisch bestimmt und daraus auf die Zusammensetzung des Zirkonphosphates rückgeschlossen.

a) Die komplexometrische Zr-Bestimmung mit Titriplex III, dem Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

Die saure Lösung, die etwa 0,2g Zr enthält, wird mit 25 ml 0,1m TitriplexIII-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von konz. NH_4OH bis zur Einstellung eines pH-Wertes von 6 - 7 wird aufgeköcht und etwa 2 Min. am Sieden gehalten. Dann läßt man erkalten und gibt 1 ml 90%igen Eisessig und nochmals 1 ml konz. NH_4OH zu. Der pH-Wert soll nun etwa 5 betragen. Nach Zugabe von 5 ml Indikatorlösung (5g Sulfosalicylsäure in 95 ml H_2O gelöst) wird mit einer eingestellten 0,1m FeCl_3 -Lösung der Überschuß an Titriplex zurücktitriert. Da keine störenden Fremdionen vorhanden sind, ist diese Zirkonbestimmung spezifisch. 1 ml einer 0,1m TitriplexIII-Lösung entspricht 9,122mg Zirkon. Eine etwa 0,1m FeCl_3 -Lösung wird hergestellt durch Lösen von etwa 27g FeCl_3 p.A. in 1000 ml destilliertem Wasser. Man stellt sie gegen Titriplex ein. Eine Probe, die etwa 20 mg Zr enthält, wird auf 100 ml mit Wasser verdünnt, mit HCl gegen pH-Papier auf den pH-Wert von 2,5 eingestellt und bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Titriplex gegen Sulfosalicylsäure titriert. 1 ml TitriplexIII-Lösung (0,1m) = 5,585 mg Fe.

b) Gravimetrische Phosphatbestimmung als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die saure Probelösung wird mit einem Überschuß an Magnesiainmischung (5,5g $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10g NH_4Cl - in 100 ml Wasser gelöst - schwach mit Salzsäure gegen Methylrot angesäuert) versetzt und etwa 10 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben. Man erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 2,5%igen Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu. Zu dem kristallinen Niederschlag gibt man nochmals $\frac{1}{5}$ des Volumens an Ammoniumhydroxidlösung, läßt

etwa 2 Stunden erkalten und filtriert durch einen Filtertigel. Nach gründlichem Waschen mit 2%igem NH_4OH , das etwas NH_4NO_3 enthält, kann man kurz bei 1100°C zum Pyrophosphat glühen, nachdem man langsam und sehr vorsichtig angeheizt hat.

Wägeform: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = 222,59$)

Analysenergebnisse:

1.) Bestimmung des Kristallwassergehaltes des handelsüblichen Zirkonoxychlorids der Bayerwerke, Leverkusen.

$\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Einwaage: 0,7090 Atomgew. Zr = 91,22

1 ml 0,1m TitriplexIII-Lösung = 9,122 mg Zr

Vorgelegte Titriplex-Lösung	25,00 ml
zurücktitriert	<u>3,02 ml</u>
	21,98 ml

$21,98 \cdot 9,122 = 200,5 \text{ mg Zr}$

Das experimentell ermittelte Molekulargewicht errechnet sich aus:

$$\frac{0,7090}{0,2005} = \frac{M_{\text{exp.}}}{91,22} \quad \text{Daraus folgt: } M_{\text{exp.}} = 322,55$$

Unter der Annahme, daß ein Molekül ZrOCl_2 acht Moleküle Wasser gebunden enthält, ergibt sich als theoretisches Molekulargewicht $M_{\text{theor.}} = 322,26$. Da dieser theoretische Wert dem experimentellen entspricht, ist bewiesen, daß das eingesetzte Zirkonoxychlorid die Formel $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ besitzt.

2.) Analyse eines Zirkonphosphates, hergestellt mit Zr-Überschuß.

$M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 178,01$ Atomgew. P = 30,98

$M_{\text{ZrOCl}_2} \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 322,26$ Atomgew. Zr = 91,22

Nach einem Molverhältnis von 1:1,23 wurden 1,414g sek. Natriumphosphat (= 0,2461g P) und 3,1450g Zirkonoxychlorid (= 0,8903g Zr) in je 400 ml 6n HCl gelöst. Es entsteht ein Niederschlag von Zirkon-

phosphat beim Zusammengeben. Aus der überstehenden Lösung (800 ml) wurde eine Probe von 100 ml titriert.

1 ml 0,1m TitriplexIII-Lösung = 9,122 mg Zr

Titriplex vorgelegt	20,00 ml
zurücktitriert	<u>14,89 ml</u>
Verbrauch	5,11 ml

5,11 ml entsprechen aber: $5,11 \cdot 9,122 = 46,61$ mg Zirkon
in 100 ml Lösung

In einem Gesamtvolumen von 800 ml sind also

$$8 \cdot 46,61 \text{ mg} = 0,3729 \text{ g Zr}$$

Eingewogen waren: 0,8903g Zr. Da 0,3729g Zr noch in der Lösung analysiert werden konnten, sind nur 0,5174g Zr mit 0,2461g P umgesetzt worden.

$$0,2461 \text{ g P} = 0,0749 \text{ Mol}$$

$$0,5174 \text{ g Zr} = 0,0057 \text{ Mol}$$

Daraus ergibt sich ein Verhältnis von $\text{Zr:P} = 1:1,4$

3.) Analyse eines Zirkonphosphates, hergestellt mit Phosphatüberschuß.

Es wurden 4,2071g sekundäres Natriumphosphat (=0,7324g P) und 3,1556g Zirkonoxychlorid (= 0,9781g Zr) in je 400 ml 6n HCl gelöst. Von 800 ml Lösung wurden nach der Ausfällung von Zirkonphosphat 200 ml dekantiert und analysiert, wie es bei der ersten Analyse ausführlich beschrieben wurde.

$$M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 178,01 \quad A_{\text{P}} = 30,98$$

$$M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 222,60 \quad A_{\text{Zr}} = 91,22$$

$$\text{Tiegel voll} \quad 15,3887$$

$$\text{" leer} \quad \underline{15,1182}$$

$$0,2705 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

In 200 ml waren 0,2705g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das entspricht bei 800 ml einem Gehalt von $4 \cdot 0,2705 = 1,082 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Daraus berechnet sich der Phosphorgehalt zu 0,1505g P.

Von 0,7324g P, die eingesetzt wurden, wurden also 0,1505g P nicht zu Zirkonphosphat umgesetzt, so daß 0,5819g P mit 0,9781g Zr reagiert haben.

$$0,5819g P = 0,188 \text{ Mol}$$

$$0,9781g Zr = 0,011 \text{ Mol}$$

Daraus ergibt sich ein Verhältnis von $Zr:P = 1:1,9$

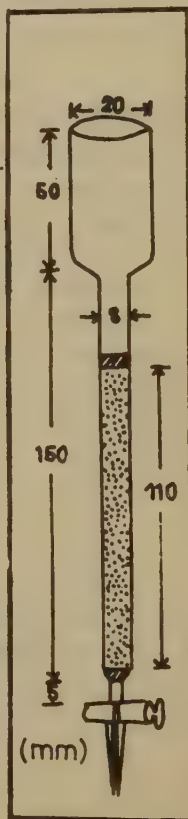
Da nach der Analyse auf ein Zirkonatatom im reinen Zirkonphosphat etwa 2 Phosphatgruppen kommen, kann die Zusammensetzung bei Fällung mit Natriumphosphat nach der Formel $Zr(HPO_4)_2 \cdot aq$ interpretiert werden. Eine weitere Analyse von Zirkonphosphat wird im Teil IV der Arbeit mitgeteilt.

Die späteren Austauschversuche wurden immer mit einem Zirkonphosphat ausgeführt, das durch Ansatz mit überschüssiger Phosphorsäure hergestellt wurde.

2.) Ionenaustauschversuche

Einem mit destilliertem Wasser gefüllte Austauschersäule - ihre Dimensionen sind aus nebenstehender Skizze zu ersehen, die unten mit einem Glaswollstopfen verschlossen ist, wurde mit gekörntem Produkt 11cm hoch gefüllt, indem man die Körnchen bei dauerndem Durchfluß sedimentieren läßt. Den oberen Abschluß bildet eine weitere Glaswollzone, um den Austauscher bei der Beladung und Elution nicht aufzuwühlen.

Das freie Volumen zwischen den Austauscherpartikeln ist leicht zu ermitteln, wenn man z.B. mit einem organischen Farbstoff angefärbtes Benzol, das mit Wasser unmischar ist, die Säule langsam passieren läßt. Die Grenzfläche Wasser/Benzol ist unschwer festzustellen und ergibt ein Zwischenraumvolumen von etwa 2,5 ml. Bei einem Gesamtvolumen von 6 ml fällt dabei für die reinen Austauscherkörnchen ein absoluter Raumbedarf von 3,5 ml an.



Diese Säulenfüllungen werden nun zunächst mit einem entsprechenden Volumen destillierten Wassers neutral gewaschen und dann mit etwa 30 bis 40 ml Säure der gewünschten Normalität gespült. Hierbei behält das Granulat sein ursprüngliches Volumen. Eine Schrumpfung der Austauschersonne wurde auch bei höheren Säurekonzentrationen nicht beobachtet. Nur das Titanphosphat, das sich in 6n HCl zersetzt, ist in stark saurerer Lösung nicht zu verwenden. Ist die Säule auf den gewünschten pH-Wert oder die gewünschte Normalität eingestellt, so ist sie fertig vorbereitet zum Beladen mit der auszutauschenden Lösung. In den meisten Fällen handelt es sich um radioaktive Isotope, die man über einige Zeit auf die Adsorbentien einwirken läßt.

a) mit $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$

Bei Vorversuchen zur Aufklärung von spezifischen Adsorptionseigenschaften wurde das $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ häufig als Testsubstanz eingesetzt, da sich gerade das Cs als Isotop der Alkalimetalle durch eine besondere Adsorptionsfähigkeit auszeichnet.

Durch Beladung einer Zirkonphosphatsäule mit $2\ \mu\text{C } ^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ und anschließender Elution mit 0,5n HCl konnte $^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$ abgezapft werden, das mit etwa 1% Cs verunreinigt war.

Die Messungen der Abklingkurven wurden zunächst mit Geiger-Müller-Zählrohren ausgeführt, obwohl wegen der kleinen Ansprechempfindlichkeit gegenüber der Gamma-Strahlung des ^{137}Cs hier nur eine qualitative Aussage über den Reinheitsgrad der Trennung möglich ist.

Auch die absolute Ausbeute an $^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$ läßt sich nicht genau bestimmen. Beachten wir aber die bei einer Beladung mit $2\ \mu\text{C } ^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ (10000 Imp./min.) gemessene Impulsrate des Eluates (2653 Imp./30 sec.), so liegt die Ausbeute bei 0,5n HCl in der Größenordnung von 52%.

Tabelle 1 gibt die Werte der Abklingkurve des obigen Beispiels und deren Korrektur an (Kurve 1, Blatt 1).

Tabelle 1

t(min)	Zählrate	Nulleffekt (50)	Endwert (25)
0	2653 Imp/0,5min	2603 Imp/0,5min	2578 Imp/0,5min
3	1215 " "	1165 " "	1140 " "
6	568 " "	518 " "	493 " "
9	316 " "	266 " "	241 " "
12	156 " "	106 " "	81 " "
15	100 " "	50 " "	25 " "
18	75 " "	25 " "	0 " "
∞	75 " "	25 " "	0 " "

Die Halbwertszeit errechnet sich aus:

$$T = 0,301 \frac{t_2 - t_1}{\log \frac{A_1}{A_2}} = 0,301 \frac{6}{\log \frac{2603}{518}} = \frac{0,301 \cdot 6}{\log 5,05} =$$

$$= \frac{1,806}{0,703} = \underline{\underline{2,6 \text{ m}}}$$

Man sieht, daß Caesium nahezu quantitativ (bis auf etwa 1%) an Zirkonphosphat adsorbiert wird. Die Säule ist nach Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, d.h. nach etwa 30 min, neu eluierbar.

Bei der Elution mit Salzsäure höherer Normalität wurde festgestellt, daß der Abtrenneffekt sich verschlechtert, so daß z.B. bei 2n HCl bis zu 10% Cs miteluiert wurden. Dies läßt sich auf zwei Weisen erklären:

- 1.) Durch die erhöhte Wasserstoffionenkonzentration findet eine Verdrängung der Cs^+ -Ionen vom Austauscher statt.
- 2.) In starker Säure wird die schwache Phosphorsäure in

mp/0,5mm

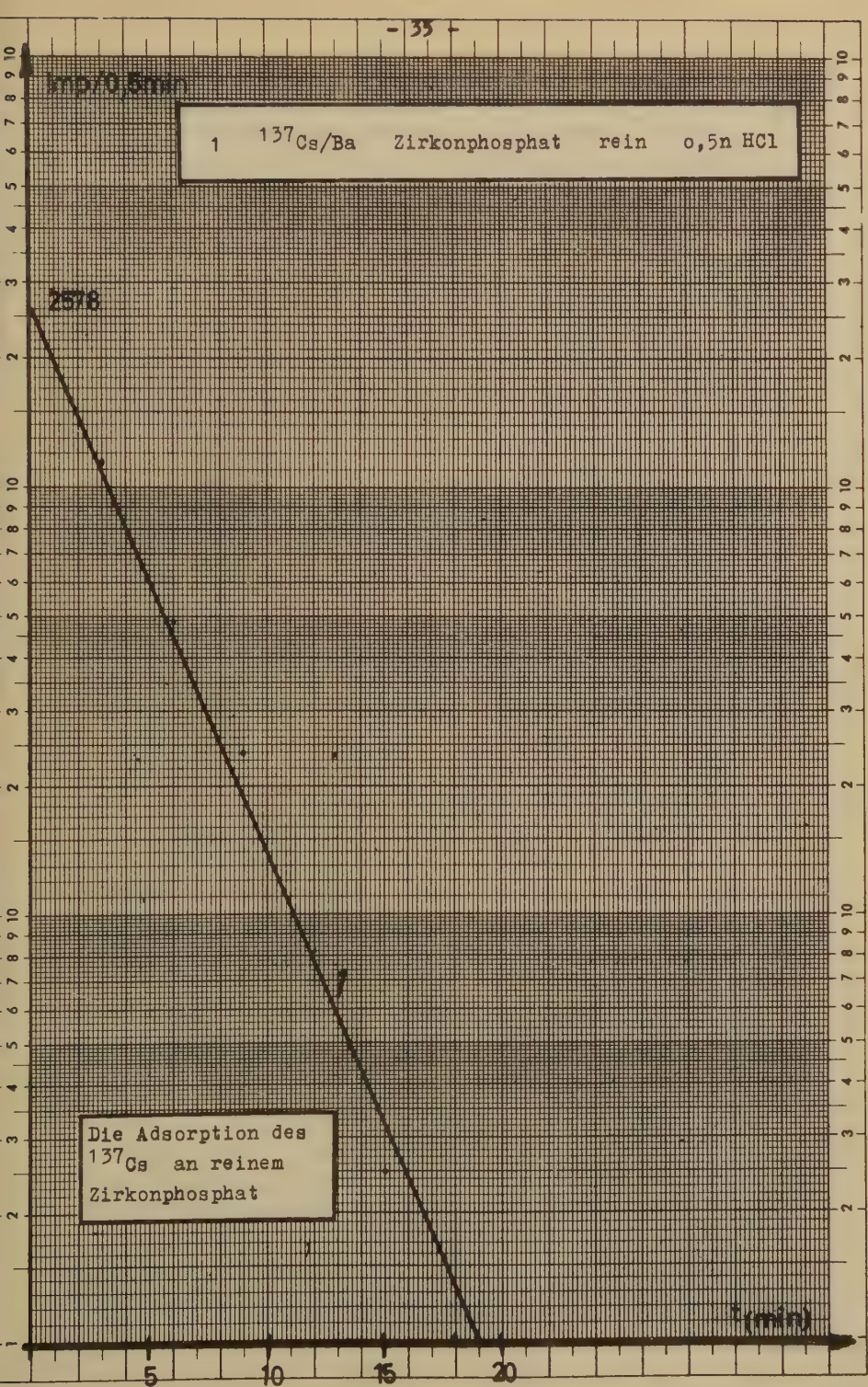
1 $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ Zirkonphosphat rein 0,5n HCl

2578

Die Adsorption des
 ^{137}Cs an reinem
Zirkonphosphat

t (min)

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm



ihrer Dissoziation zurückgedrängt, so daß das Zirkonphosphat seine Austauschereigenschaften teilweise einbüßt.

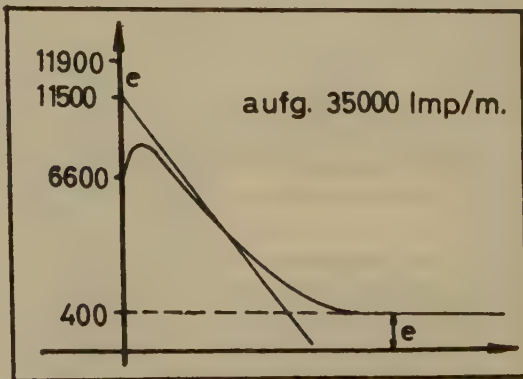
b) mit RdTh

Die auffallende Grundeigenschaft des Zirkonphosphates, Erdalkalimetalle beim Ionenaustausch durchzulassen, führt zu der Vermutung, daß auch Radium-Isotope von adsorbierbaren Kationen abgetrennt werden können. Wir haben Versuche in der natürlichen Thoriumreihe mit dem Ziel angestellt, eine Abtrennung des Radium-Isotops ThX, insbesondere vom Thorium-Isotop RdTh, zu erzielen.

Ein derartiges Verfahren wäre von praktischem Wert, weil eine Reindarstellung des ThX aus Gleichgewichts-RdTh durch Ionenaustauscher bisher in einfacher Weise noch nicht gelungen ist.

Die α -Strahler RdTh und ThX lassen sich im Geiger-Müller-Zählrohr nicht direkt erfassen. Nur die kurzlebigen Folgeprodukte ThB und ThC werden als Beta- und Gammastrahler registriert. Da diese aber miteinander im radioaktiven Gleichgewicht stehen, kann man auch über den RdTh- und ThX-Gehalt des Eluates Aussagen machen.

Der ThX-Abfall mit einer Halbwertszeit von 3,64d ist ein Zeichen dafür, daß das RdTh teilweise adsorbiert wird. Die exakte Auswertung einer solchen Abklingkurve ist möglich, wenn man den konstanten Endwert, der auf miteluiertes RdTh zurückzuführen ist, von allen Meßwerten abzieht. Man erhält dann eine Kurve mit veränderter Neigung, die auf ihren Anfangswert extrapoliert werden kann. Dieser ist ein Maß für das tatsächlich eluierte ThX. Addiert man dazu den



Endwert (e) des RdTh, so erhält man die wahre eluierte Aktivität und kann quantitative Aussagen über die Adsorptionsverhältnisse machen.

Wegen des laufenden Gleichgewichts ist die quantitative Kurvenanalyse zwar nicht ganz einwandfrei, sie läßt sich

Tabelle 2

d	Imp/min _{korrr}	Endw.(e)	extrap.
0	7000	6600	11500
2	9600	9200	
5	5070	4670	
6	4130	3730	
8	3045	2645	
14	1197	800	
20	538	138	
33	400(e)	0	

aber im Falle des ThX aufgrund der großen Unterschiede in den Halbwertszeiten mit guter Annäherung auswerten. Der Anstieg unmittelbar nach der Elution läßt sich dadurch erklären, daß ThB und ThC zunächst stärker adsorbiert werden als ThX, so daß eine Nach-

bildung bis zur Einstellung des ThX-Gleichgewichtes stattfindet.

In unserem Beispiel (Kurve 2) beträgt die wahre eluierte Aktivität 11900 Imp/min. Die Säule wurde aber mit 1 μ C RdTh, das entspricht etwa 35000 Imp/min beladen. Die wahre Impulsausbeute an ThX beträgt also 34%.

Da der konstante Endwert nach 33d (400 Imp/min) den RdTh-Anteil angibt, beträgt die prozentische Verunreinigung des ThX an RdTh 3,3%.

Eine solche Kurvenanalyse wird bei den im weiteren Verlauf der Arbeit behandelten Adsorptionsversuchen der RdTh-Reihe stets ausgeführt werden, um die Reinheit des dargestellten ThX beurteilen zu können.

Es war zu vermuten, daß ein wiederholter Austausch des ThX-Eluates an Zirkonphosphat zu einer erhöhten Reinheit der ThX-Lösung im Bezug auf RdTh führt. Wie Versuche in dieser Richtung gezeigt haben, ist dies aber nicht der Fall (Kurve 3).

Dieses unerwartete Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß der RdTh-Anteil im Eluat in einer Form vorliegt,

die ursprünglich nicht in der Lösung war. Es könnte sein, daß im Lauf der Elution ein kleiner Teil in einen Phosphatkomplex übergeht, der dann nicht mehr durch Zirkonphosphat adsorbiert wird.

Weiter wurden Versuche angestellt, bei denen das RdTh-Gleichgewicht vor der Elution zunächst längere Zeit am Kopf der Säule belassen wurde. Wie die Diagramme auf Blatt 3 (Kurven 4, 5, 6 und 7) zeigen, läßt sich dadurch eine erhebliche Steigerung der Reinheit des ThX erzielen. Während bei einer sofortigen Elution etwa 9% RdTh noch miteluert werden, verringert sich der RdTh-Rest bei einer Elution nach einer Woche Einwirkzeit auf 1,8%. Bei einer weiteren Elution der gleichen Säule nach einem Monat sinkt der RdTh-Gehalt im ThX sogar auf 0,4% ab. Eine noch längere Einwirkzeit ändert diesen Sachverhalt nicht mehr wesentlich.

Es konnte nachgewiesen werden, daß eine Elution nach 2 Monaten bei einer fast quantitativen Ausbeute ebenfalls eine Verunreinigung von nur 0,4% RdTh besitzt.

Mit Hilfe von Zirkonphosphat läßt sich also ein Generator zur Reindarstellung des ThX herstellen. Nach Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes nach 10 Halbwertszeiten des ThX, d.h. nach jeweils 30d wird erneut eluiert.

Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse wird durch die Versuche 8, 9 und 10 unter Beweis gestellt.

Adsorptionsversuche mit RdTh unter erhöhter Salzsäurekonzentration (2n HCl) sind nicht so erfolgreich, da hier die miteluerte RdTh-Restaktivität in der Größenordnung von 10% liegt (Kurve 11).

Gleichzeitig mit Adsorptionsversuchen an Zirkonphosphat wurden auch einige orientierende Versuche mit Zirkonwolframat ausgeführt.

Durch Umsetzung von Natriumwolframat mit Zirkoniumnitrat wurde ein zunächst gelatinöser Niederschlag erhalten, der bei längerem Kochen absaugbar wird. Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen an der Luft auf Ton liefert ein in konzentrierter Salzsäure unlösliches Zirkonwolframat (O.Kulka,

Diss., Bern 1902).

Zirkonwolframat zeigt sich in seinem Verhalten dem Zirkonphosphat weit unterlegen. Wie aus Kurve 12 zu ersehen ist, wurden bei 0,5n HCl bereits etwa 40% RdTh miteluiert.

Tabelle 3

Versuch					Ausbeute Imp/min.	Endw. Imp/min.	Proz. Verunr.
2	Zirkon- phosph.	RdTh	0,5n HCl	sof. el.	7000	370	3,26%
3	"	"	"	dopp. Aust.	31000	1100	3,66%
4	"	"	"	sof. el.	12900	1100	3,54%
5	"	"	"	n. 8d el.	30000	400	1,74%
6	"	"	"	n. 30d el.	37000	125	0,35%
7	"	"	"	n. 60d el.	31000	300	0,93%
8	"	"	"	sof. el.	40000	1700	3,65%
9	"	"	"	n. 30d el.	20000	240	0,76%
10	"	"	"	n. 60d el.	25800	180	1,29%
11	"	"	2n HCl		50000	5300	10,4%
12	Zirkon- wolfr.	"	0,5n HCl		15000	9400	43,0%

imp/min

2	RdTh	Zirkonphosphat	rein	0,5nHCl	sof.el.
3	RdTh	Zirkonphosphat	rein	0,5nHCl	dopp.Aust.

3000

7000

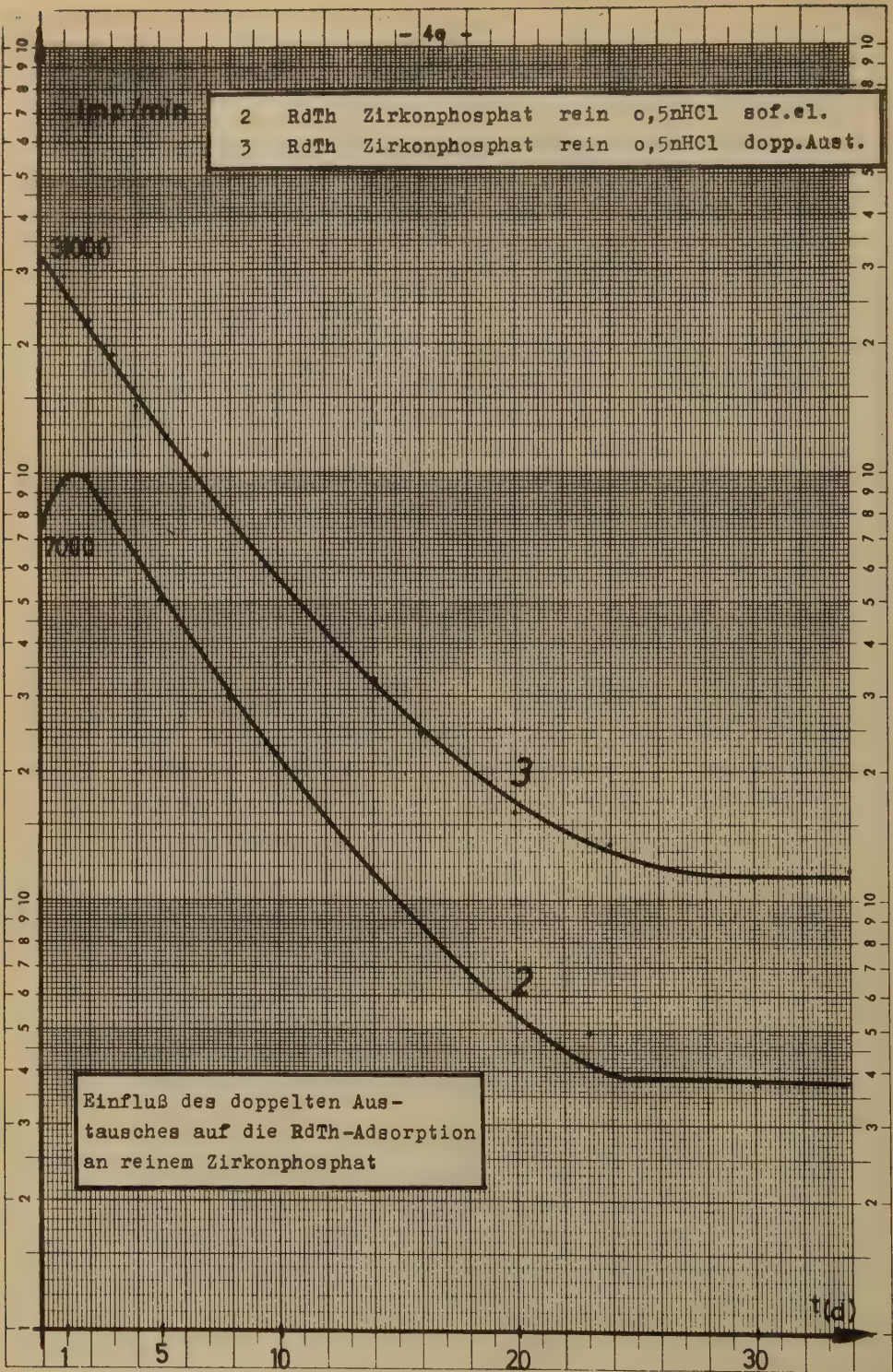
3

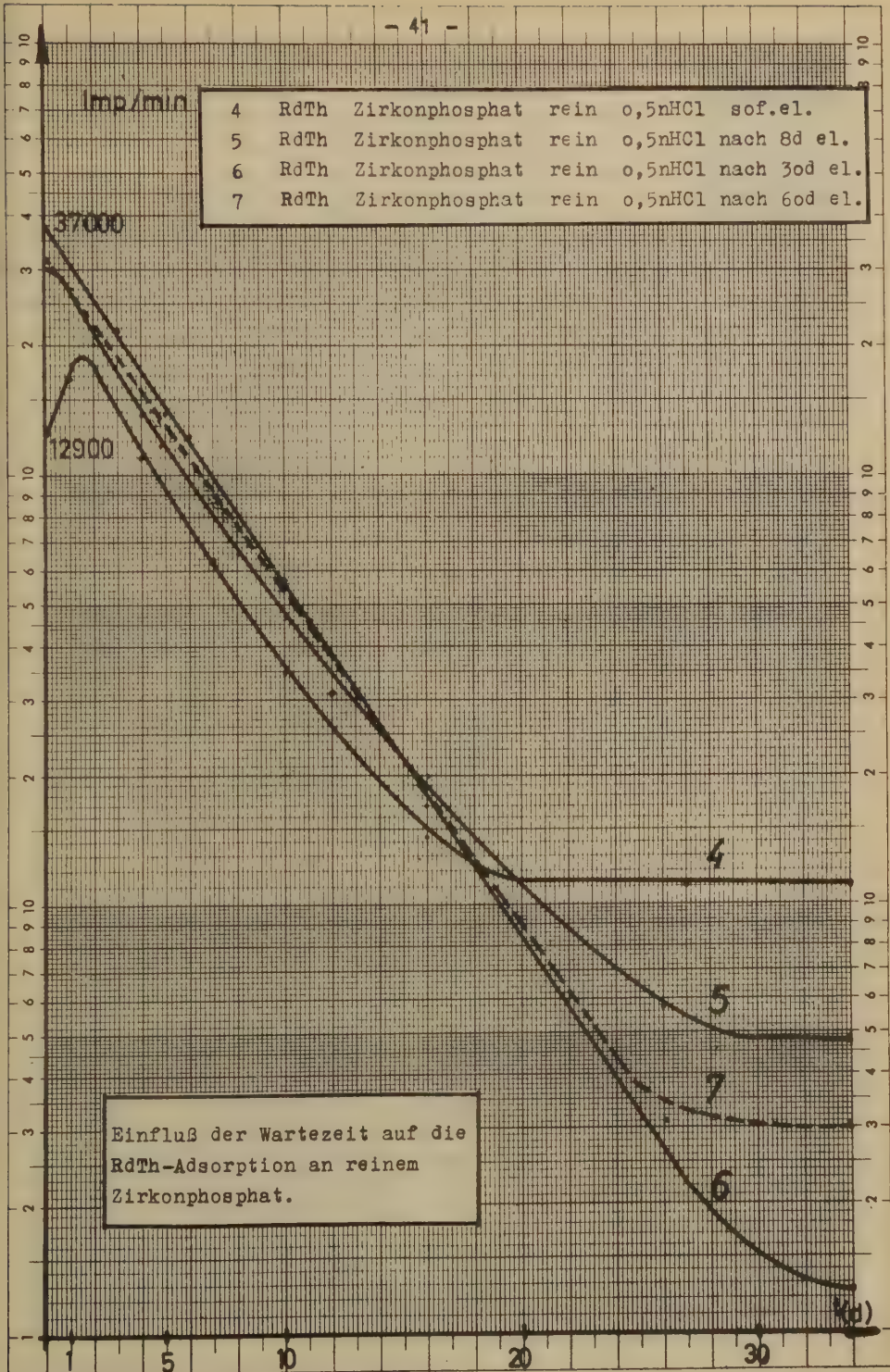
2

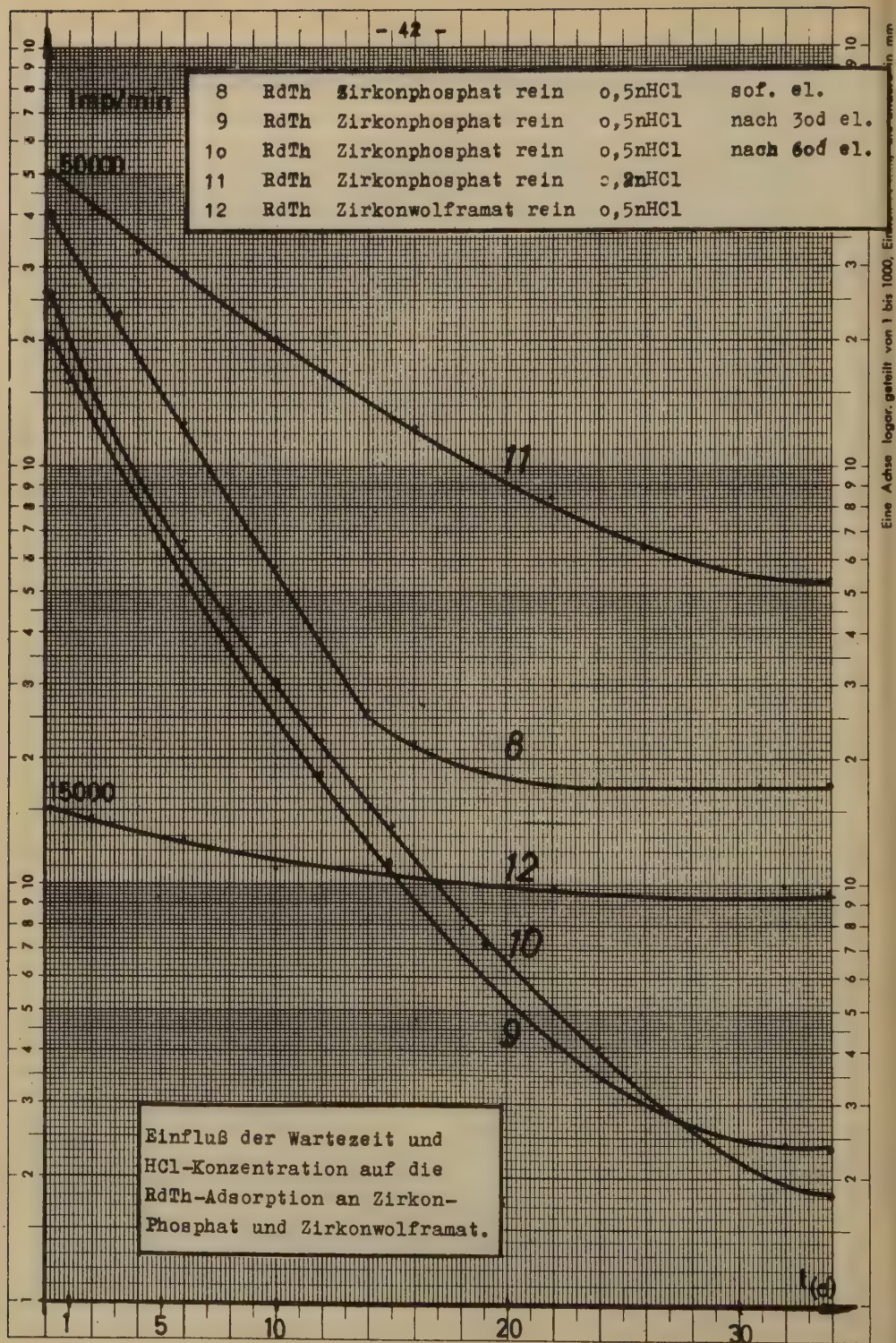
Einfluß des doppelten Aus-
tausches auf die RdTh-Adsorption
an reinem Zirkonphosphat

t(d)

Eine Achse loger, geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm



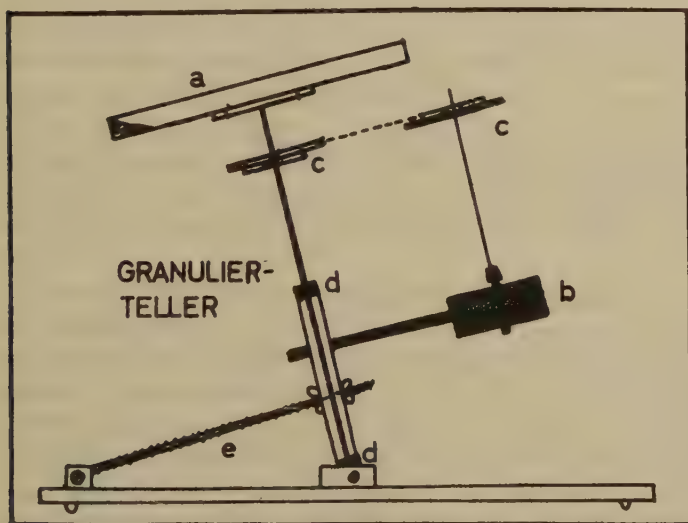




II. Granuliertversuche

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, wie wertvoll das Zirkonphosphat für Trennungen in der Radiochemie sein kann. Die Schwierigkeit liegt darin, ein für Säulenfüllungen praktisch geeignetes Zirkonphosphat herzustellen. Wir haben deshalb in zahlreichen Experimenten das Problem zu lösen versucht, zu einem geeigneten Körnungsverfahren zu kommen.

Einer Anregung von Prof. E. L e i b n i t z (Leipzig) folgend, wurde ein Granulierteller entwickelt, mit dessen Hilfe feinstkörniges Zirkonphosphat zu Austauscherkugeln von $0,1 - 0,2 \text{ mm } \varnothing$



geformt werden sollte. Ein Kunststoff-(PVC)Teller von etwa $50 \text{ cm } \varnothing$ und einem hochgezogenen Rand wurde auf einer neigbaren Achse montiert und durch einen HEIDOLPH-Motor mit kontinuierlich regelbarer Umdrehungszahl ($14 - 120 \text{ U/min}$) in Drehung versetzt. Je nach Art der zu granulierenden Teilchen, der Umdrehungszahl und der Tellerneigung kann man die Körnung nach Wunsch herstellen. Bei Versuchen von Prof. L e i b n i t z wurde Kieselgur in einer Ku-

gelmühle gemahlen (10000 mesh!) und auf einem ähnlichen Teller mit einer sehr verdünnten Lösung von Wasserglas besprüht. Hierbei kugeln die oberflächenbenetzten Teilchen durch das trockene Produkt, werden neu umhüllt und sofort wieder neu besprüht. Die Ausbeute an Kugeln der geeigneten Größe sollte bei einiger praktischer Erfahrung 60 - 70% betragen. Sie sollten nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen bis zu 100 Schichten besitzen.

Wir haben nun mit oben beschriebenem, selbst hergestellten Teller eigene Versuche unternommen und zuerst festgestellt, daß Kieselgur zu leicht und zu faserig ist, um auf dem Teller rollen zu können.

Auch Zirkonphosphat, das in einer Kugelmühle gemahlen und auf dem Teller mit Wasserglas besprüht wurde, ließ sich trotz ausführlicher Versuche auf diese Weise nicht zu einem kugelförmigen Granulat verarbeiten.

Deshalb wurde Aluminiumoxyd verwendet und mit verdünnter Wasserglaslösung besprüht. Bei entsprechend eingestellter Tellerneigung und größerer Tropfenform entstanden bei viskoser Natriumsilikatlösung nach MERCK kleine, gegen Säure und höhere Temperaturen beständige Kugeln. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser oder viskoser Natronlauge wurden diese Kugeln flockig und zerfielen sofort wieder.

Nun wurde in der Kugelmühle zermahlenes Aluminiumoxyd nacheinander mit einer Zirkonoxychloridlösung und einer Phosphatlösung behandelt, das mit Zirkonphosphat behaftete Produkt getrocknet und so feinkörnig auf dem Granulierteller mit Wasserglas besprüht. Es entstanden größere Partikeln, die sich ohne weiteres bei 120°C trocknen ließen und zur Füllung von Austauschersäulen geeignet waren. Selbst unter HCl behielten sie ihre Form bei. Leider zeigte ein Adsorptionsversuch mit ^{137}Cs , daß sich durch das Besprühen mit Natriumsilikatlösung anscheinend eine undurchdringliche Wasserglashaut um die Partikel herum gebildet hatte. Das gesamte $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Gleichgewicht wurde eluiert. Auch Anätzversuche mit NaOH blieben erfolglos, da bei schwachem Anätzen kein Effekt zu verzeichnen war, bei starkem Anätzen aber die Teilchen zerfielen.

Es wurde deshalb vermutet, daß durch die reine Oberflächenbehandlung mit Wasserglaslösung die austauschfähigen Zentren des Zirkon-

phosphates verklebt sein könnten.

Da diese Versuche für unsere Aufgaben ohne Erfolg waren, wurden andere Wege beschritten, um ein für Säulenfüllungen geeignetes Produkt zu erhalten.

III. Fällung von Zirkonphosphat auf Trägern

1.) Herstellung der Austauschsubstanzen

Da eine Granulierung des reinen Zirkonphosphates nach den oben beschriebenen Versuchen nicht gelungen ist, wurden Versuche unternommen, das Zirkonphosphat in Substanz auf einem vorgefertigten Träger anorganischer Natur (Ton, Holzkohle, Silikagel, Aluminiumoxyd, Molekularsiebe) zu fällen³¹⁻³³). Das Ziel wäre dann ein stets gleichmäßiges, leicht zu präparierendes, gekörntes Produkt, dessen Herstellung auch in größeren Mengen z.B. zur Aufarbeitung von Reaktorbrennelementen möglich ist.

Silikagele, die in allen Porengrößen lieferbar sind (Silikagel-Gesellschaft, Bad Homburg v.d.H.), handelsübliche Molekularsiebe der Fa. Linde, USA, und Aluminiumoxyd nach Brockmann wurden als Träger eingesetzt.

Weiter wurden Holzkohle und zerkleinerte Tonteller mit Zirkonphosphat präpariert.

Die im Laboratorium üblichen Tonteller sowie käufliche Holzkohle wurden in einer Mühle zermahlen und auf die erforderliche Korngröße abgesiebt. Damit beide Produkte luftfrei und staubfrei wurden, war es notwendig, den erhaltenen Gries abzuschlämmen und kurz mit Säure auszukochen.

Das Aluminiumoxyd nach Brockmann erwies sich als so feinkörnig, daß die Säulen nur unter leichtem Überdruck oder aber sehr langsam eluiert werden konnten. Auch die Fasertonerde - ein Al_2O_3 anderer Form - hat sich wegen ihrer Feinkörnigkeit, mit der sie das Brockmann'sche Produkt noch überbietet, für vorliegende Untersuchungen als ungeeignet gezeigt. Der Vollständigkeit halber wurden aber trotz dieser experimentellen Schwierigkeiten Laborversuche ausgeführt, da einige orientierende Untersuchungen gute Ergebnisse versprochen.

Um festzustellen, ob die Träger selbst schon einen Einfluß auf die Adsorption von Radionukliden ausüben, wurden Versuche mit $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ und RdTh ausgeführt.

Tabelle 4 zeigt, daß diese reinen Trägermaterialien in 0,5n HCl auf die Adsorption der Elemente des RdTh -Gleichgewichtes und des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ ohne Einfluß sind.

Tabelle 4

			aufgegeben Imp/min.	eluiert Imp/min.
Cs/Ba	0,5n HCl	reiner Ton	16000	14000
Cs/Ba	0,5n HCl	reine Holzkohle	16000	15000
Cs/Ba	0,5n HCl	reines Silikagel	16000	11000
RdTh	0,5n HCl	reiner Ton	37000	39000
RdTh	0,5n HCl	reine Holzkohle	31000	31000
RdTh	0,5n HCl	reines Silikagel	34000	34000

Mit Ausnahme des Silikagel, das geringe Adsorptionseigenschaften für $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ aufweist, läuft in allen Fällen die Gesamtaktivität durch. Die Adsorption des Cs an Silikagel wurde bereits von M. M i l o n e ⁽¹⁹⁾ festgestellt. Bei $\text{pH} > 10,5$, d.h. also bevorzugt im alkalischen Medium, wird Cs an Silikagel stark adsorbiert.

Nachdem also feststeht, daß die Trägerstoffe im allgemeinen unter unseren Bedingungen keine spezifischen Adsorptionseigenschaften aufweisen, wurden Fällungen - z.B. von Zirkonphosphat - auf solchen Körpern ausgeführt.

Die Ionenaustauschersäulen wurden entweder bei laufendem Durchfluß mit den Trägerpartikeln angefüllt und dann nacheinander mit $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und Phosphatlösung gespült oder die Trägersubstanz wurde außerhalb der Säule mit den Lösungen erhitzt und dann erst auf die Säulen gegeben. Letztere Methode hat sich präparativ als vorteilhafter erwiesen, da die kleinen Zirkonphosphatteilchen, die als Trübung im Eluat auftreten, schon vor der Füllung der Säulen abgespült werden konnten.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde außer dem gewöhnlichen Phosphat auch das Hypophosphat auf seine Adsorptionseigenschaften hin untersucht.

Die Zusammensetzung der Lösungen war entsprechend dem Zr/P-Verhältnis von 1:2 wie folgt berechnet worden:

16,1g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 100 ml 2n HCl
 9,8g H_3PO_4 konz. gelöst in 100 ml 2n HCl
 17,8g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 100 ml 2n HCl
 15,7g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 100 ml 2n HCl

Alle Säulen wurden vor der Beladung einheitlich säurefrei gewaschen und auf die gewünschte Normalität eingestellt.

2.) Die Adsorption von $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$

Zirkonphosphat gefällt auf Ton weist bei Adsorptionsversuchen mit $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ keine so eindeutigen spezifischen Adsorptionseigenschaften auf, wie das reine Zirkonphosphat. Schon bei Elution mit 0,1n HCl werden etwa 15% Cs zusammen mit dem Barium eluiert (Kurven 13,14). Der Trenneffekt wird bei stärkerer HCl-Konzentration noch wesentlich schlechter, so daß schon bei 2n HCl das gesamte Gleichgewicht eluiert wird (s.Tab.5).

Lediglich die Fällung von Zirkonphosphat auf Silikagel ist zur Abtrennung des $^{137}\text{Ba}^m$ vom Caesium geeignet, wenn man in 0,1n HCl arbeitet. Wie bereits oben mitgeteilt wurde, adsorbiert Silikagel unter gewissen Bedingungen Cs, so daß man hier in 0,1n HCl einen Endwert von nur 1,4% Cs erreicht. In 0,5n HCl wird Cs aber bereits quantitativ miteluiert. (Kurven 15,16)

Tabelle 5

Ver- such					aufgegeb. Imp/30sec.	eluiert Imp/30sec.	Endwert Imp/30sec.	%
13	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zr-Phosph.	Ton	0,1n HCl	6000	2700	419	15,6
14	"	"	Ton	0,1n HCl	6000	2470	1160	16,0
-	"	"	Ton	2n HCl	6000	3700	3200	86,0
-	"	"	Ton	6n HCl	6000	6000	5900	98,0
15	"	"	Silika- gel	0,1n HCl	18000	15200	280	1,4

Noch weniger Aussichten versprechen die Untersuchungen der Molekularsiebe, die unter denselben Bedingungen an Proben mit einer Po-

Imp/0,5min

13	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Ton	0,1nHCl
14	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Ton	0,1nHCl

2700

13

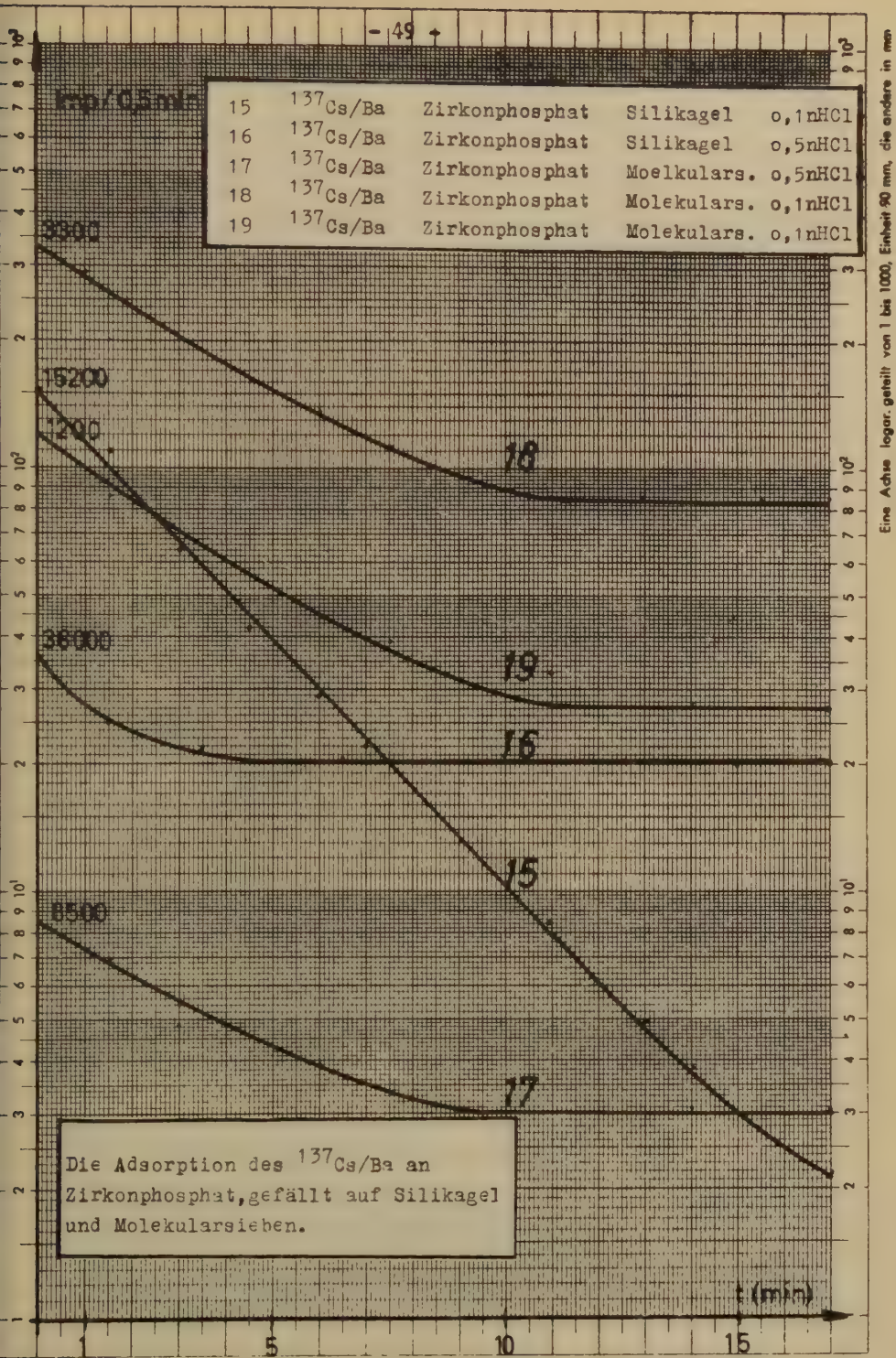
2470

14

Die Adsorption des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$
an Zirkonphosphat, gefällt auf Ton.

t(min)

Eine Achse logarithmisch geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm



renweite von $4\text{\AA}$, $5\text{\AA}$ und $13\text{\AA}$ ausgeführt wurden. Alle drei Typen gestatten weder unter $0,5n$ HCl noch unter $0,1n$ HCl (Kurven 17,18) eine auch nur angenäherte Reindarstellung des $^{137}\text{Ba}^m$. Auch nach einigen Tagen Einwirkzeit (Kurve 19) verbessern sich hier die Austauschergebnisse nicht.

Tabelle 6

Ver- such					aufgegeben Imp/30sec.	eluiert Imp/30sec.	Endwert Imp/30sec.	%
15	$^{137}\text{Cs/Ba}$	Zr-Phosph.	Silikagel	$0,1n$ HCl	18000	15200	208	1,4
16	"	"	"	$0,5n$ HCl	36000	36000	20000	55
17	"	"	Molekular-	$0,5n$ HCl	9000	8500	3000	35
18	"	"	sieb	$0,1n$ HCl	6000	3300	850	26
19	"	"	"	$0,1n$ HCl	6000	1200	270	23

3.) Die Adsorption von RdTh- Gleichgewicht

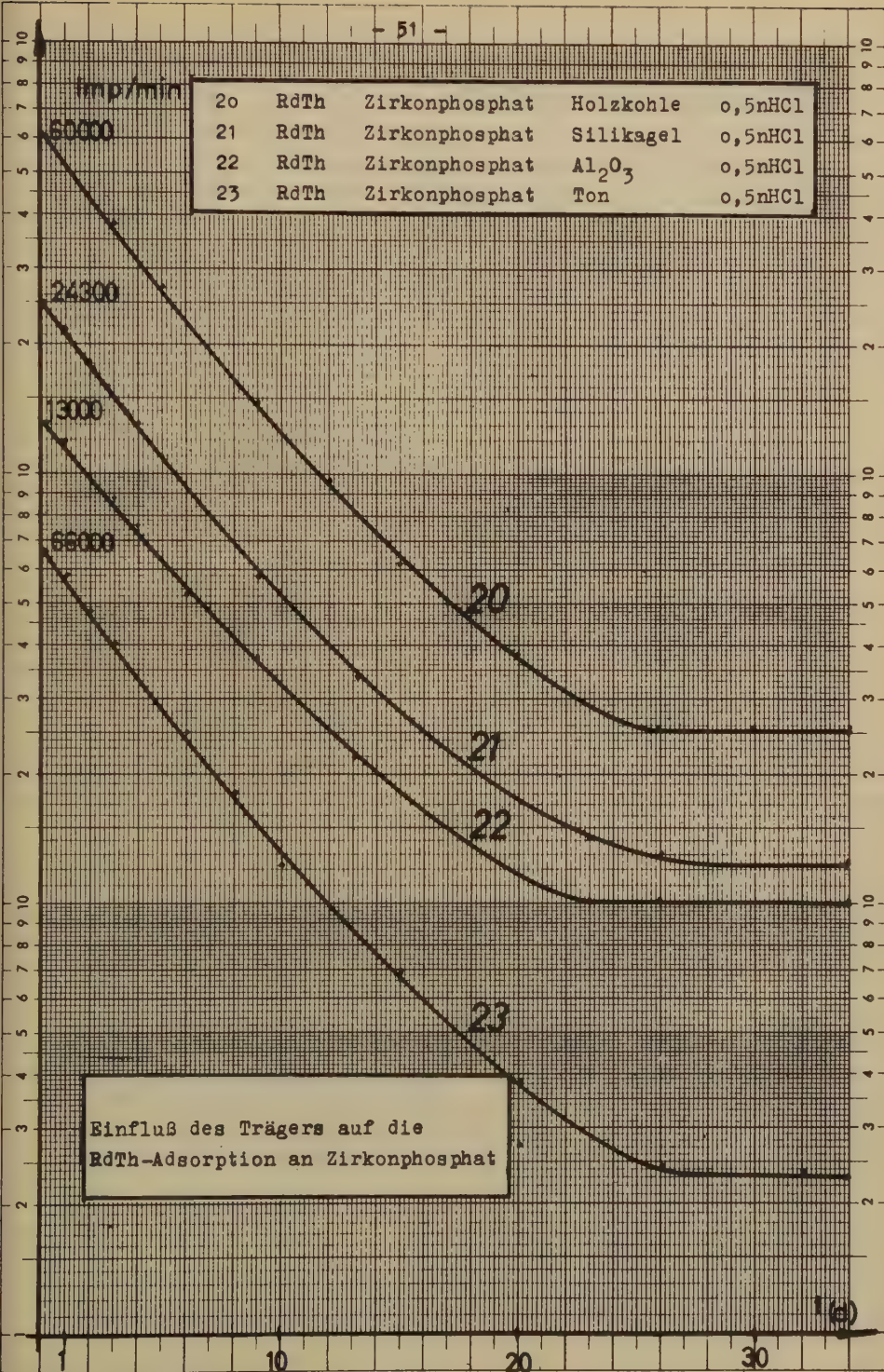
a) Einfluß des Trägers.

Auch am Beispiel des RdTh-Gleichgewichtes wurde zunächst aufgeklärt, welchen Einfluß die Wahl des Trägers auf die Eluatzusammensetzung ausübt. Bei einer Fällung von Zirkonphosphat, einer Beladung mit RdTh und anschließender Elution mit $0,5n$ HCl ist es ganz ohne Einfluß, ob die Fällung auf Holzkohle, Silikagel, Aluminiumoxyd oder Ton ausgeführt wird, falls sie unter den gleichen Bedingungen erfolgt (Kurven 20 - 23). Die Abklingkurven fallen alle innerhalb von 30d auf eine Restimpulsrate der gleichen Größenordnung ab, die sich zwischen 3 und 6% bewegt (s.Tab.7).

Tabelle 7

Versuch		Träger	Normalität	Proz.Verunreinig.
20	Zr-Phosph.	Holzkohle	$0,5n$ HCl	4,9%
21	"	Silikagel	$0,5n$ HCl	4,7%
22	"	Aluminiumoxyd	$0,5n$ HCl	6,2%
23	"	Ton	$0,5n$ HCl	3,4%

Wir sehen also auch hier, daß die Trägersubstanzen im wesentlichen adsorptionsaktiv sind und keinen eigenen Beitrag zur Adsorption liefern.



1) Einfluß der Salzsäurekonzentration.

Weiter war nun festzustellen, ob der Einfluß der Salzsäurenormalität, der sich beim reinen Zirkonphosphat als sehr ausschlaggebend erwiesen hatte, auch hier von so großer Bedeutung ist. Wie Tabelle 8 und das zugehörige Blatt 7 mit seinen Kurven 24 bis 27 deutlich zeigen, sind die Verhältnisse hier ähnlich. Mit 0,1n HCl und 0,5n HCl findet eine recht gute ThX-Anreicherung statt, während bei 2n HCl schon 17,5% und bei 6n HCl die gesamte RdTh-Aktivität eluiert wird.

Tabelle 8

Versuch		Träger	Normalität	Proz. Verunr.
24	Zr-Phosph.	Ton	0,1n HCl	4,7%
25	"	Ton	0,5n HCl	3,9%
26	"	Ton	2n HCl	17,5%
27	"	Ton	6n HCl	100%

4.) U n t e r s u c h u n g e n m i t r e i n e n F o l g e - p r o d u k t e n d e r T h - Z e r f a l l s r e i h e

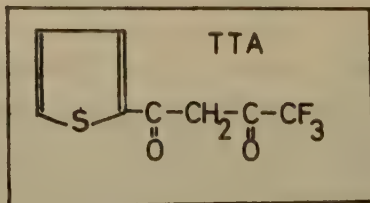
Zur genauen Untersuchung der Adsorptionsverhältnisse in der Thoriumzerfallsreihe kommt es uns sehr zustatten, daß es einfache Verfahren gibt, um die einzelnen Glieder der Reihe, soweit es ihre Halbwertszeit gestattet, trägerfrei darzustellen. (34, 36)

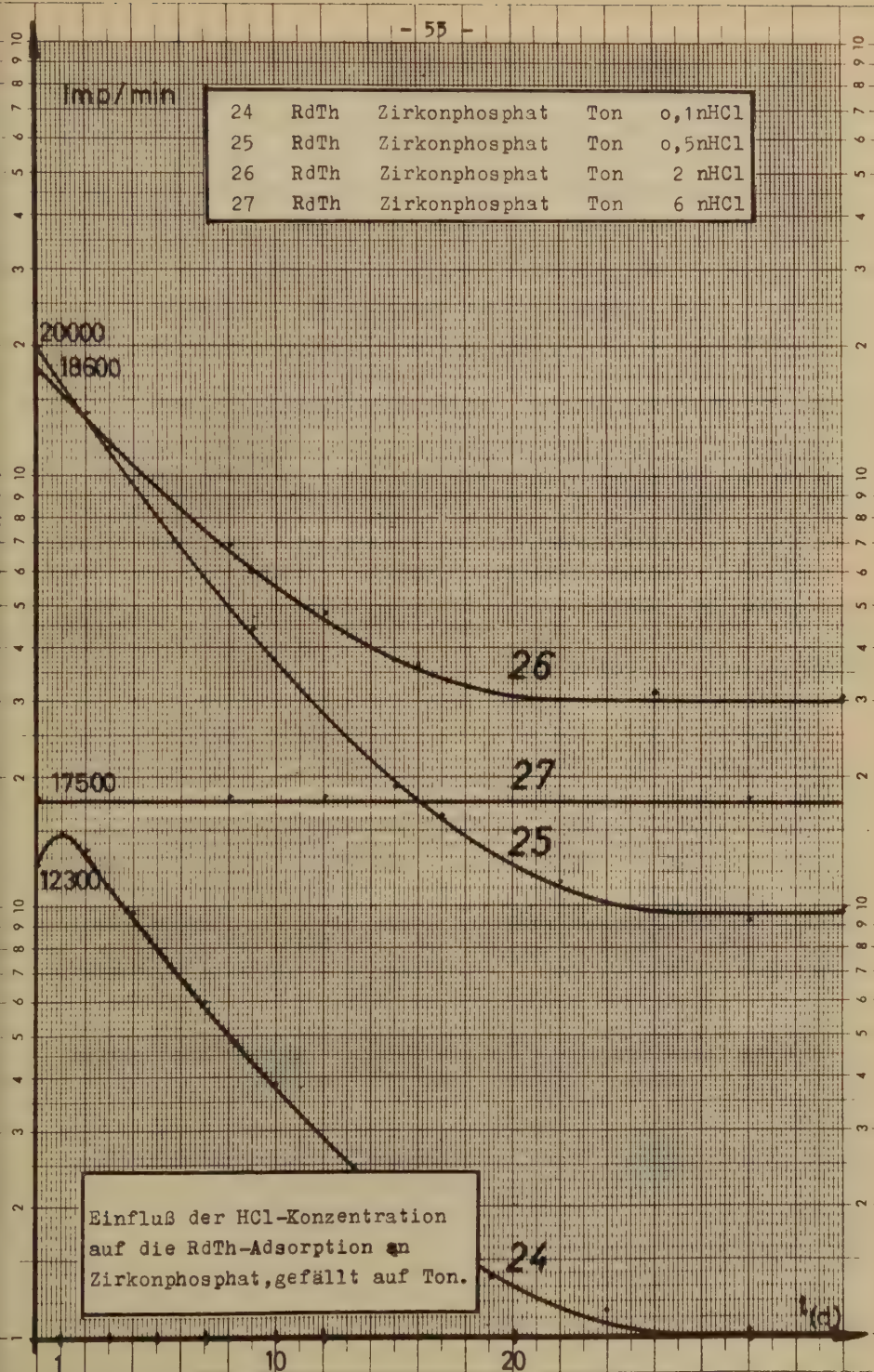
Wir bedienen uns hier nebeneinander zweier moderner Methoden der Radiochemie: des Ionenaustauschs und der Flüssig-Flüssig-Extraktion.

a) Herstellung von RdTh und ThX

Diese Trennung ist experimentell sehr leicht auszuführen, da sie auf dem Wege über das moderne Verfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion ausgeführt wird.

Man schüttelt 5 μ C RdTh in 5ccm 0,5n HCl, zweimal mit je 5ccm einer 0,1m TTA-Lösung in Benzol aus. Die Benzolphase enthält das RdTh, während die wässrige Phase das ThX mit





Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 min, die andere in mm

seinen Folgeprodukten enthält.

Behandlung der benzolischen Phase: Man schüttelt zweimal mit je 4 ml 2n HCl aus, vereinigt die sauren Extrakte und läßt diese Lösung zur Entfernung evtl. noch vorhandener Folgeprodukte über einen stark basischen Anionenaustauscher unter 2n HCl laufen. (Nalcite SAR). Hierzu verwendet man die üblichen Austauschersäulen, 110 mm lang mit 8 mm Durchmesser, deren Füllung unter 2n HCl steht. Man gibt 3 ml der RdTh-Lösung in den Trichter und verwirft das Eluat. Dann gibt man die restlichen 5 ml über den Austauscher und spült nochmals mit 3 ml 2n HCl nach. Das gesamte Eluat enthält in 8 ml die 2n HCl-Lösung des RdTh.

Behandlung der wässrigen Phase: Zur Abtrennung der Folgeprodukte des ThX wird die 0,5n HCl-Lösung auf 2n HCl umgestellt und das Volumen auf etwa 8 ml gebracht (5 ml 0,5n HCl + 3,4 ml 4n HCl). Anschließend erfolgt der Ionenaustausch an Nalcite SAR, wie oben beschrieben wurde, der als Eluat die 2n salzsaure Lösung von ThX liefert.

b) Herstellung von ThB, ThC und ThC"

Diese Reindarstellung erfolgt nach einem Ionenaustauschverfahren von K. G l e u , K.H. K ö n i g und H. W a g n e r (34).

ThC-Generator: Man gibt eine Lösung von RdTh in 0,5n HCl auf eine Austauschersäule (Nalcite HCR in der H-Form) und eluiert mit etwa 10 ml 0,5n HCl. Das Eluat gibt man zur Reinigung über eine zweite Säule der gleichen Art und erhält reines ThC, das Wismut-Isotop mit 60,5m Halbwertszeit. Nach 1 Tag Wartezeit ist die Säule 4mal täglich eluierbar.

ThB-Generator: Nach der oben beschriebenen Methode stelle man eine Nalcite HCR-Säule her, verdrängt aber vor der Beladung die 0,5n HCl durch 2n HCl. Auch hier empfiehlt sich eine zweite Säule zur Reinigung des Eluates. Da das ThB ein Blei-Isotop der Halbwertszeit 10,64h ist, kann diese Säule alle 2-3 Tage erneut abgezapft werden.

ThC"-Herstellung: Gibt man das trägerfrei hergestellte ThC in 0,5n HCl über einen Anionenaustauscher (Nalcite SBR) ebenfalls unter 0,5n HCl, so erhält man im Eluat das trägerfreie 3,1min-ThC".

Mit allen diesen einzeln hergestellten Isotopen lassen sich nun Adsorptionsversuche ausführen, die - wegen der teilweise sehr günstigen Halbwertszeiten - aufgrund der Abklingkurven der Radioelemente günstig auszuwerten sind. Zur Übersicht sei an dieser Stelle die Zerfallsreihe des Thorium eingefügt:

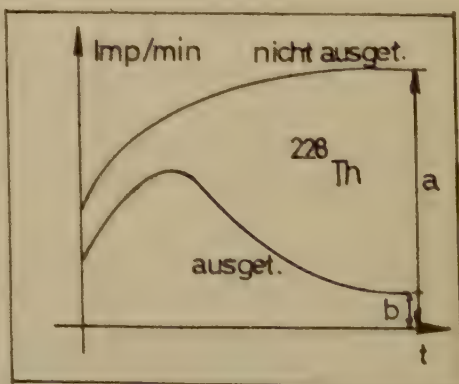
Th	90	$^{232}_{\text{Th}}$ Th	$\xrightarrow{\beta}$	$^{228}_{\text{Th}}$ RdTh		
Ac	89	$\xrightarrow{\alpha}$	$^{228}_{\text{Ac}}$ MsTh2	$\xrightarrow{\alpha}$		
Ra	88	$^{228}_{\text{Ra}}$ MsTh1	$\xrightarrow{\beta}$	$^{224}_{\text{Ra}}$ Th X		
Fr	87		$\xrightarrow{\alpha}$	$^{224}_{\text{Fr}}$		
Rn	86			$^{220}_{\text{Rn}}$ Tn		
At	85		$\xrightarrow{\alpha}$	$^{216}_{\text{At}}$		
Po	84		$\xrightarrow{\alpha}$	$^{216}_{\text{Po}}$ Th A	$\xrightarrow{\alpha}$	$^{212}_{\text{Po}}$ Th C'
Bi	83		$\xrightarrow{\alpha}$	$^{212}_{\text{Bi}}$ Th C	$\xrightarrow{\alpha}$	
Pb	82		$\xrightarrow{\alpha}$	$^{212}_{\text{Pb}}$ Th B	$\xrightarrow{\alpha}$	$^{208}_{\text{Pb}}$ Th D
Tl	81			$^{208}_{\text{Tl}}$ Th C''		

c) Adsorptionsergebnisse

RdTh. RdTh wird als Alpha- und weicher Gammastrahler im Geiger-Müller-Zählrohr praktisch nicht registriert. Genau wie beim ThX ist deshalb die Zählausbeute bei Adsorptionsversuchen zu vernachlässigen. Trotzdem kann man Aussagen über die RdTh-Adsorption machen, wenn man das Eluat auf die Nachbildung der gut zu messenden Isotope ThB (^{212}Pb) und ThC (^{212}Bi) hin untersucht. Das Eluat, welches zunächst höchstens eine geringe Zählrate besitzt, wird bei Anwesenheit der Muttersubstanz ein Ansteigen der Zählrate durch Nachbildung des ThB und ThC aus dem RdTh liefern, und endlich nach etwa 30 Tagen sich einem konstanten Grenzwert nähern.

Dieser Grenzwert ist ein Maß für die Menge des im Eluat befindlichen Radiothors. Man kann also auf diese Weise die Adsorption des RdTh an irgendwelchen Adsorbentien in der Weise untersuchen, daß man eine bestimmte Aktivität des RdTh als Gleichgewichtsradiothor (oder als reines Radiothor) über den Adsorber gibt und die Aktivität im Eluat nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes wieder mißt. Die Verminderung der Aktivität beruht auf der adsorbierten Menge an RdTh.

Um aber eine quantitative Aussage über die Adsorption machen zu können, kann man nicht direkt die Impulsraten der Eluate vergleichen, sondern man muß die nach der Elution endgültig eingestellten Gleichgewichtswerte (b) mit der Zählrate eines aliquoten Teiles der gleichen, aber nicht ausgetauschten ^{228}Th -Lösung



(a), vergleichen. Wie aus nebenstehender Zeichnung zu erschen ist, gibt das Verhältnis $\frac{a-b}{a} \cdot 100$ den Prozentsatz des am Austausch adsorbierten RdTh an.

In Tabelle 8 wird in diesem Zusammenhang die Adsorption der ^{228}Th an Zirkonphosphat gezeigt. Ein Vergleich mit dem Endwert

des in der Tabelle zuerst aufgeführten Teiles der Lösung, der keinem Austausch unterworfen wurde, zeigt, daß ^{228}Th allgemein stark adsorbiert wird. Das deckt sich mit den ersten Untersuchungen der Adsorption des RdTh am reinen Zirkonphosphat, wo stets ein Anteil von durchschnittlich 95% RdTh adsorbiert wurde.

Tabelle 8

	Konzentration	Eluierte Imp/min			adsorbiert (%)
		Anfangswert	Maximal	Endwert	
reines $^{228}\text{Th}(\text{RdTh})$		400	8000	8000	
Silicagel Zr-Phosph.	0,1n HCl	120	120	120	98
" "	0,5n HCl	100	120	100	99

Außerdem ist anzunehmen, daß gerade das IV-wertige Thorium leicht adsorbiert wird, da unter gleichen Bedingungen mehrwertige Ionen bevorzugt am Austauscher festgehalten werden, und im übrigen Th und Zr weitgehend chemisch analog sind.

ThX. Das reine ThX ist wie das RdTh ein Alpha- und Gammastrahler (0,24 MeV), für den die gleichen Bedingungen gelten, wie für das RdTh . Seine Strahlung wird im Geiger-Müller-Zählrohr kaum erfaßt, so daß auch hier vorwiegend die Strahlung des ThB , ThC und ThC'' nach deren Nachbildung gemessen wird.

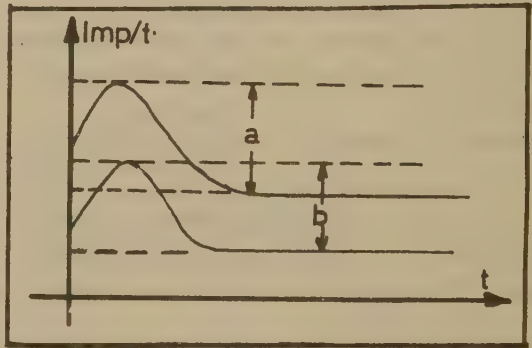
Um eine Adsorption des ThX feststellen zu können, müssen wir also ebenso wie beim RdTh die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, d.h. die Nachbildung der Folgeprodukte abwarten.

Der beobachtete starke Anstieg der Aktivität in den ersten Stunden zeigt, daß ThB und ThC weitgehend adsorbiert wird.

Aus dem Maximum der Aktivitätskurve kann man Rückschlüsse auf die Adsorption des ThX ziehen, falls man mit dem Maximum eines aliquoten, nicht ausgetauschten Teiles derselben Lösung vergleicht. Leider ist aber das ThX durch Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht vollkommen rein darzustellen, da dieses Abtrennverfahren noch zu wünschen übrig läßt. Deshalb bleibt bei der Mes-

sung nach etwa 10 Halbwertszeiten ein konstanter Endwert übrig, der vom Maximalwert in Abzug zu bringen ist.

Wie aus nebenstehender Skizze, die das Prinzip der Auswertung angeben soll, zu ersehen ist, bezeichnen wir diese Differenz beim nicht-ausgetauschten ThX mit a und beim ausgetauschten mit b. So gibt



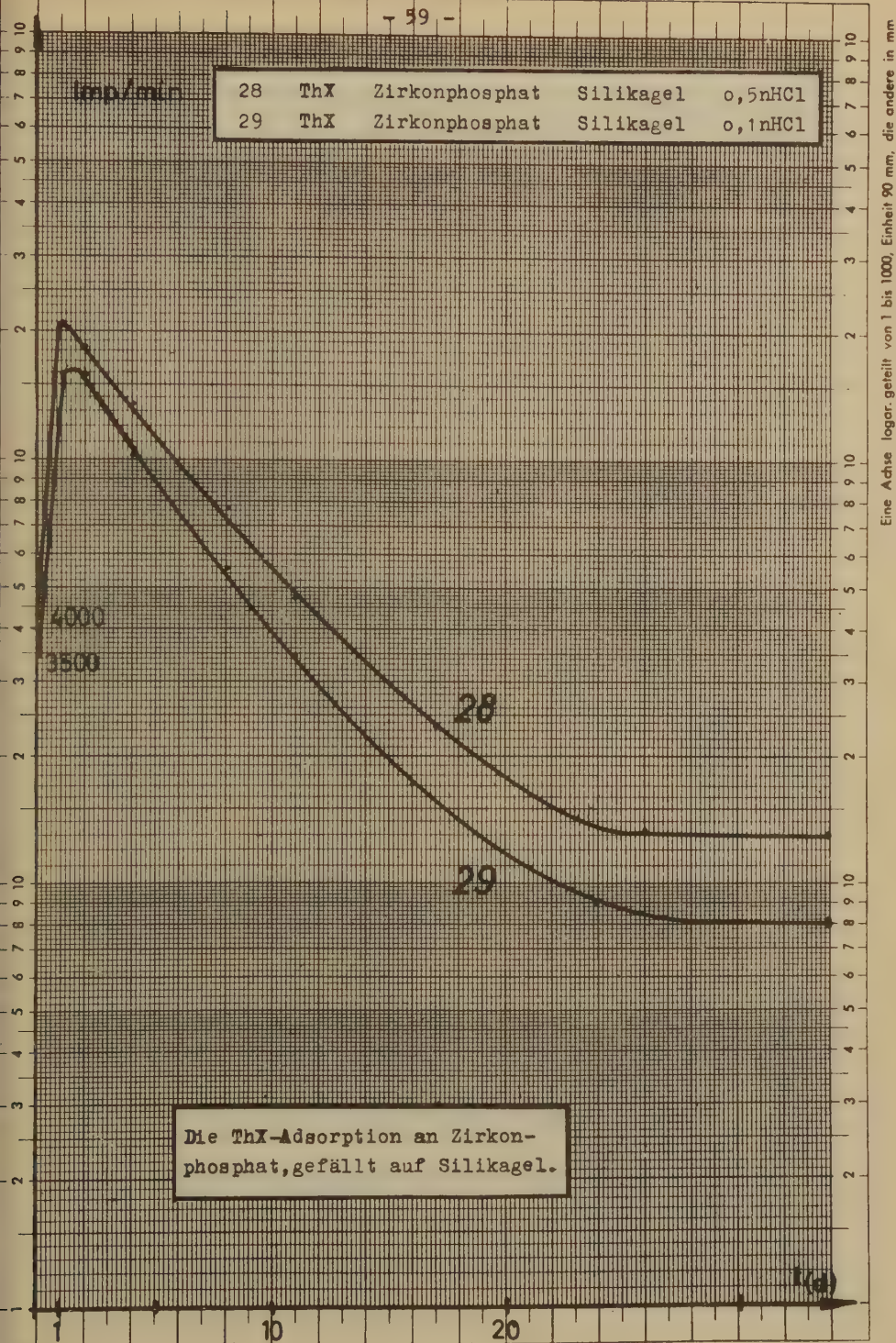
$\frac{a-b}{a} \cdot 100$, d.h. die in der letzten Spalte der Tabelle angegebene Prozentzahl, die Adsorption des reinen ThX an.

Wie auch aus früheren Untersuchungen mit RdTh-Gleichgewicht am reinen Zirkonphosphat bekannt ist, wird das ThX weitgehend eluiert (Tab.9, Kurve 28 u.29).

Tabelle 9

abgetrennt	Maximum	Endwert	Max.-Endwert(a)
4000	21000	1500	19500

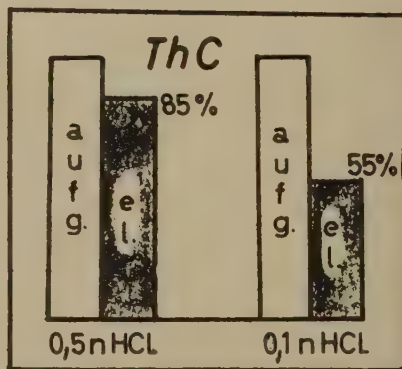
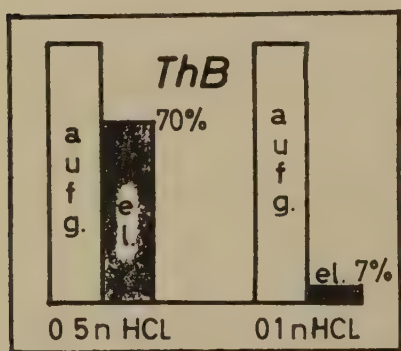
Ver- such			aufge- ben Imp/min	Eluierte Imp/min			(b)	$\frac{a-b}{a} 100$
				Anfangs- wert	Maxi- mum	End- wert		
28	Zr-Phosph.	Sili- 0,5nHCl	4000	4000	20500	1300	19200	1,5%
29	"	Kiesel 0,1nHCl	4000	3500	16000	800	15200	3,2%



ThB und ThC. ThB, das ^{212}Pb -Isotop mit seiner Halbwertszeit von 10,64h, das durch Ionenaustausch sehr rein herzustellen und im Geigerzähler sehr gut zu messen ist (β 0,34; 0,58 MeV) wurde nach den gleichen Methoden säulenchromatographischen Untersuchungen unterworfen.

Hierbei lassen sich quantitative Aussagen über Adsorptionseffekte machen, wenn man nach der Einstellung des laufenden Gleichgewichtes im Eluat - etwa nach 2 Halbwertszeiten - den Aktivitätsabfall mißt, auf den Zeitpunkt Null extrapoliert und mit einem aliquoten Teil nicht ausgetauschter ThB-Lösung vergleicht. (Blatt 9, Kurven 30, 31).

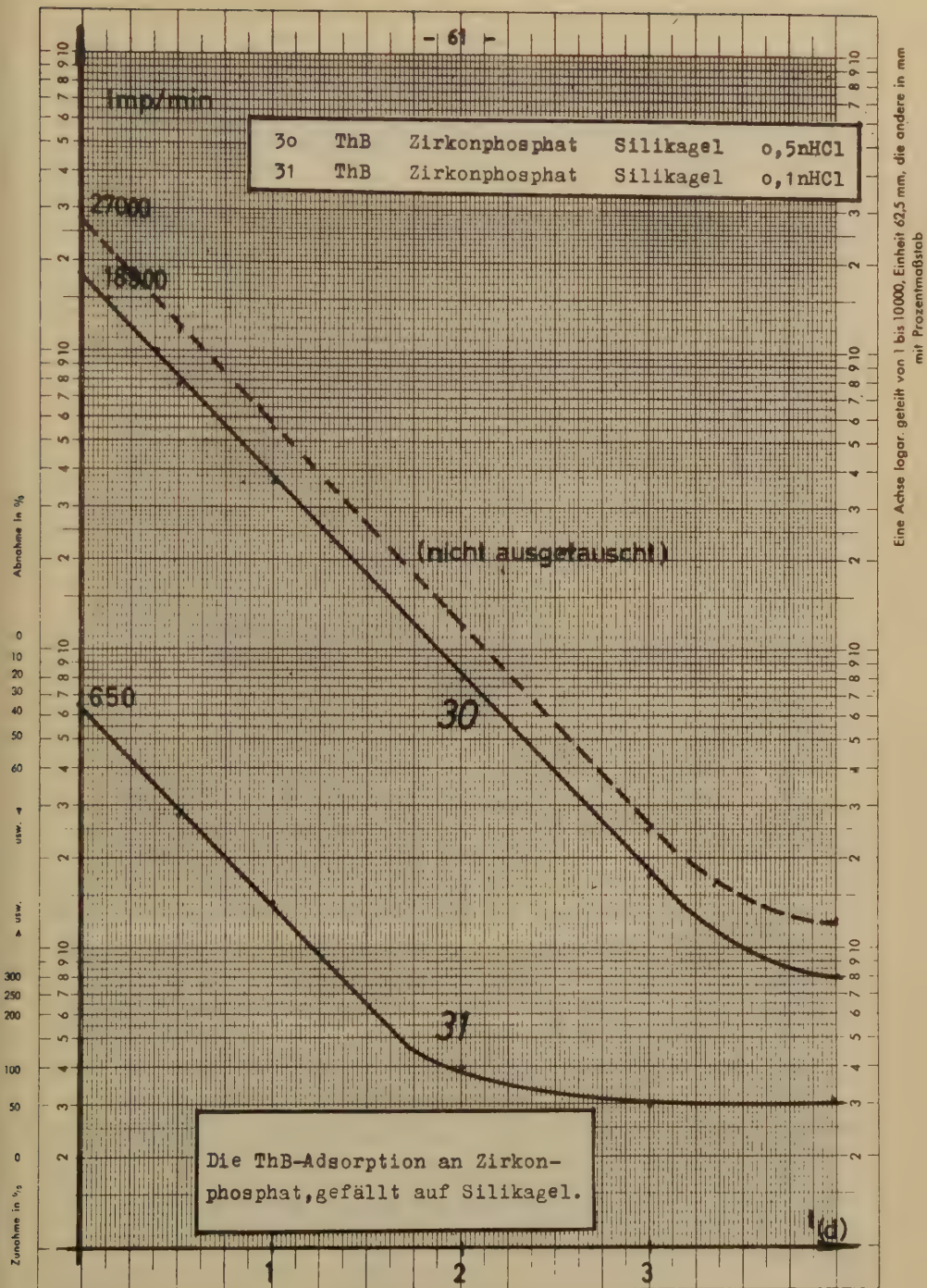
Dabei zeigt sich, daß ThB in 0,1n HCl stark (93%) adsorbiert wird, während dies in 0,5n HCl nur zu 30% der Fall ist (s. Tab. 10).



Für das ThC, das 60,5m ^{-212}Bi mit 82,27 sind die Verhältnisse mit denen des ThB vergleichbar.

Wir haben einen gut meßbaren β -Strahler, der sich sehr ähnlich verhält wie das soeben besprochene ^{212}Pb .

Die Auswertung der Adsorptionsversuche und deren quantitative Deutung erfolgt deshalb analog der beim ThB angegebenen Methode.



Wie Tabelle 10 zeigt, (Kurve 32, 33) wird das ThC bei einer Fällung von Zirkonphosphat auf Silikagel in 0,1n HCl zu 45% adsorbiert, während die Adsorption bei Elution mit 0,5n HCl nur 15% beträgt.

Tabelle 10

ThB

Ver- such				aufge- ben Imp/min	Eluierte Imp/min		adsor- biert %
					Anf- Wert	End- wert	
	nicht ausgetauscht			27000		120	
30	Silika-	Zr-Phosph.	0,5n HCl	27000	18900	80	30
31	gel	"	0,1n HCl	8600	650	30	93

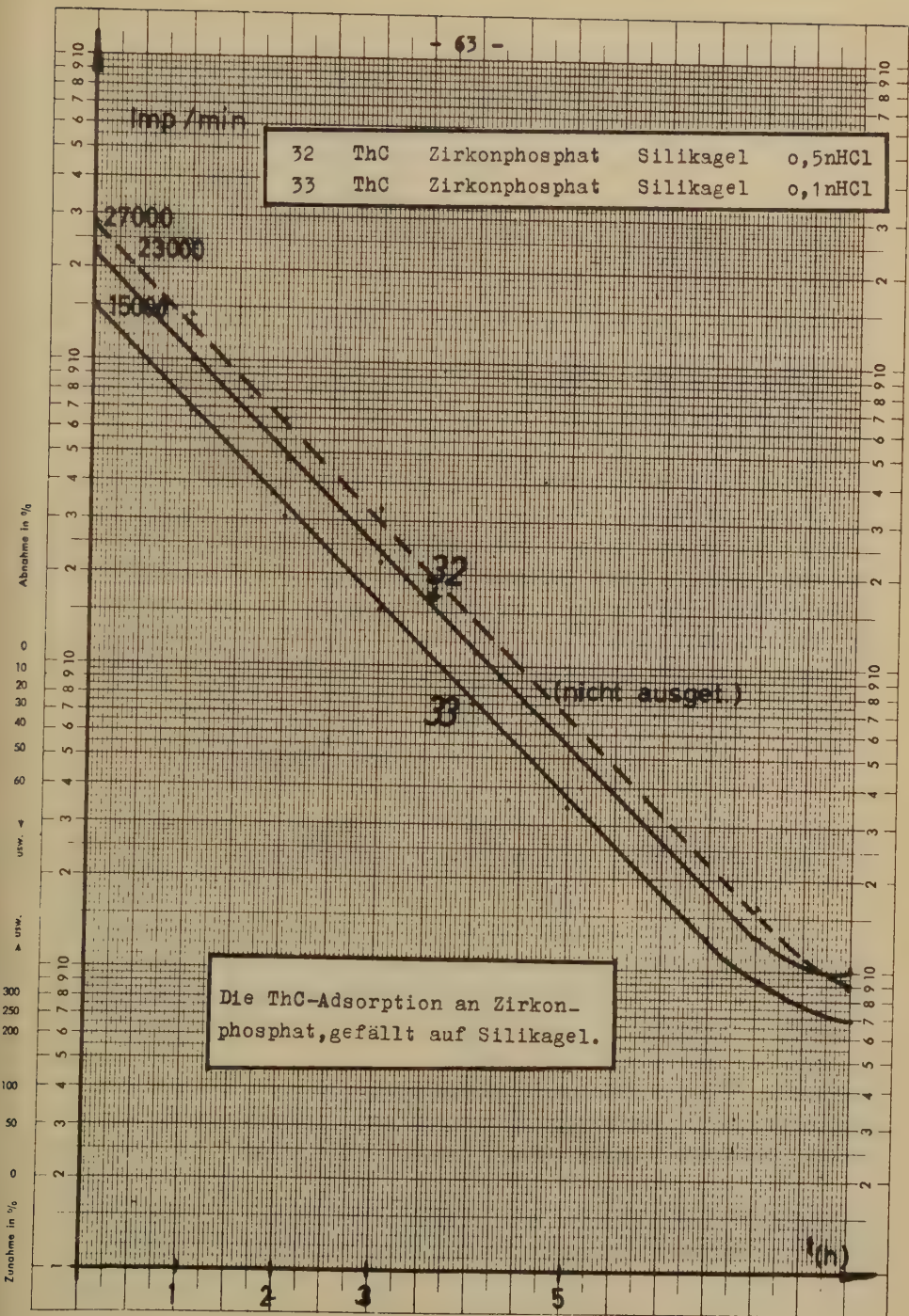
ThC

Ver- such				aufge- ben Imp/min	Eluierte Imp/min		adsor- biert %
					Anf- Wert	End- wert	
	nicht ausgetauscht			27000		90	
32	Silika-	Zr-Phosph.	0,5n HCl	27000	23000	100	15
33	"	"	0,1n HCl	27000	15000	70	45

ThC". ThC" ist wegen seiner günstigen β -Energien gut zu messen (β 1,79; 2,38 MeV). Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Elution nur kurze Zeit in Anspruch nimmt und sofort nach deren Beendigung gemessen wird.

Man vergleicht auch hier mit einer nichtausgetauschten Probe der gleichen ThC"-Herstellungs-Charge, extrapoliert auf den Anfangszeitpunkt und erhält folgendes Ergebnis (Tabelle 11):

Das ThC" wird an Zirkonphosphat auf Silikagel in 0,1n HCl weitgehend adsorbiert (etwa 94%), während es in 0,5n HCl nur eine Adsorption von 15% erfährt.



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab.

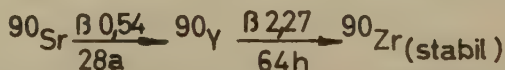
Tabelle 11

ThC"

			aufge- ben Imp/min	Eluierte Imp/min Ant.- End- Wert wert		adsor- biert %
nicht ausgetauscht			950			
Silika- Zr-Phosph.	0,5n HCl		950	800	30	15
gel "	0,1n HCl		950	55	20	94,2

5.) Die Adsorption von $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ und ^{60}Co

Im folgenden wurde das Adsorptionsverhalten für $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ und ^{60}Co untersucht. Betrachten wir dabei das Zerfallsschema des ^{90}Sr , so sehen wir, daß eine quantitative Aussage über die Yttrium-Adsorption dadurch erschwert ist, daß das Geiger-Müller-Zählrohr wegen der unterschiedlichen Beta-Energien (^{90}Sr : $E_\beta = 0,54\text{MeV}$; ^{90}Y : $E_\beta = 2,28\text{MeV}$) Strontium und Yttrium bei Messung aus Lösung verschieden stark registriert.



Die Bestimmung des zählbaren Anteils des ^{90}Sr im Sr/Y -Gleichgewichtsgemisch hat ergeben, daß die Zählrate des ^{90}Sr im Gleichgewicht mit ^{90}Y etwa nur 9,5% der Gesamtimpulsrate beträgt (Diplomarbeit F. H o y e r : Die Reindarstellung von ^{90}Y durch Extraktion, Frankfurt(M), März 1960).

Würde das ^{90}Y beim Austausch quantitativ adsorbiert werden, so müßte die Anfangsaktivität etwa 9,5% der Gesamtaktivität im wieder eingestellten radioaktiven Gleichgewicht betragen.

Die Säulen wurden mit $0,3 \mu\text{C}$ (etwa 20 000 Imp/min) $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ beladen und nach 24h mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen

(0,1n; 0,5n; 2n; 6n) eluiert.

In allen Fällen wurde im Eluat eine Impulsrate von 5000 - 6000 Imp/min festgestellt, die über eine Meßzeit von Monaten hinweg konstant bleibt. Dies ist ein Zeichen dafür, daß zwar eine partielle Adsorption stattgefunden hat, aber weder Sr noch Y spezifisch adsorbiert wird.

^{60}Co . Die Adsorption von ^{60}Co an Zirkonphosphat auf Silikagel wurde nicht untersucht, dagegen haben wir einige Messungen der Adsorption an Zirkonphosphat auf Ton ausgeführt. Hierbei wurde lediglich in 0,1n HCl eine teilweise Adsorption festgestellt (36%). Für alle stärkeren HCl-Normalitäten wurde die gesamte Aktivität eluiert, so daß man hier von keiner spezifischen Adsorption sprechen kann (Tabelle 12).

^{60}Co

Tabelle 12

			aufgeb.	e l u i e r t		adsorbiert
			Imp/min	Imp/min	%	%
Zr-Phosph.	Ton	0,1n HCl	5000	3200	64	36
"	"	0,5n HCl	5000	5000	100	--
"	"	2n HCl	5000	5000	100	--
"	"	6n HCl	5000	5000	100	--

6.) Beladung von Silikagel mit Zirkon-Kationen und Phosphat-Anionen

Im folgenden Abschnitt soll nun auf die Frage eingegangen werden, ob es nötig ist, Zirkonphosphat auf Silikagel zu fällen, oder ob nicht auch schon das reine Behandeln mit $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o d e r mit H_3PO_4 Austauscher liefert, die für unsere Aufgaben geeignet sind (17).

Die Silikagel-Säulen wurden mit den entsprechenden salzsauren $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - bzw. H_3PO_4 -Lösungen durchgespült und einige Zeit stehen gelassen.

Am Beispiel der Cs/Ba-Trennung sehen wir, daß die Verhältnisse für diese Adsorber sehr ungünstig sind. Weder für das Phosphat-

Silikagel noch für das Zirkonoxychlorid-Silikagel sind Austausch-
effekte in 0,1n HCl festzustellen. Ein Vergleich mit der Abkling-
kurve des Zirkonphosphates zeigt die wesentlich besseren Eigen-
schaften dieser Fällung am deutlichsten (Kurven 34 bis 36).

Tabelle 13

Ver- such					aufge- geben Imp/min	Eluierte Imp/min	
						Anfangs- wert	End- Wert
34	$^{137}\text{Cs/Ba}$	Zr- Phosph.	Si-	0,1n HCl	16000	4200	180
35	"	H_3PO_4	li-	0,1n HCl	16000	10000	10000
--	"	H_3PO_4	ka-	0,01n HCl	16000	15800	15800
36	"	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	gel	0,1n HCl	16000	13200	13200
--	"	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	0,01n HCl	16000	16000	16000

Vergleichen wir nun die drei Abklingkurven des RdTh-Gleichgewich-
tes (Tab.14; Kurven 37 bis 39), so sehen wir auch hier die Vorzü-
ge des Zirkonphosphates bei Elution mit 0,5n HCl. Die adsorptiven
Eigenschaften des Phosphat- und Zirkonoxychlorid-Silikagels fehlen.

Tabelle 14

Ver- such					aufge- geben Imp/min	Eluierte Imp/min		Prozentuale Verunreinigung
						Anf.- Wert	End- wert	
37	RdTh	Zr-Phosph.	Si-	0,5n HCl	35000	24300	1250	4,7%
38	"	H ₃ PO ₄	lika-	"	35000	18000	18000	-
39	"	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	gel	"	35000	18600	26300	-

Es wurden nun aber noch weitere Versuche bei veränderter Salzsäu-
rekonzentration an Phosphat-Silikagel (Tab.15; Kurven 40 - 42)
ausgeführt, wobei sich die 0,01n HCl am vorteilhaftesten auswirkt.
Man kann von Kationenaustauschereigenschaften sprechen, da Folge-
produkte des RdTh adsorbiert worden sind und aus dem eluierten
ThX nachgebildet werden, wie der Anstieg der Kurve zeigt. Ebenso

Imp/min

34	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Silikagel	0,1nHCl
35	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	H_3PO_4 allein	Silikagel	0,1nHCl
36	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Silikagel	0,1nHCl

4200

15800

36

34

35

10000

Die $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Adsorption an beladenem Silikagel, verglichen mit Zirkonphosphat auf Silikagel.

(min)

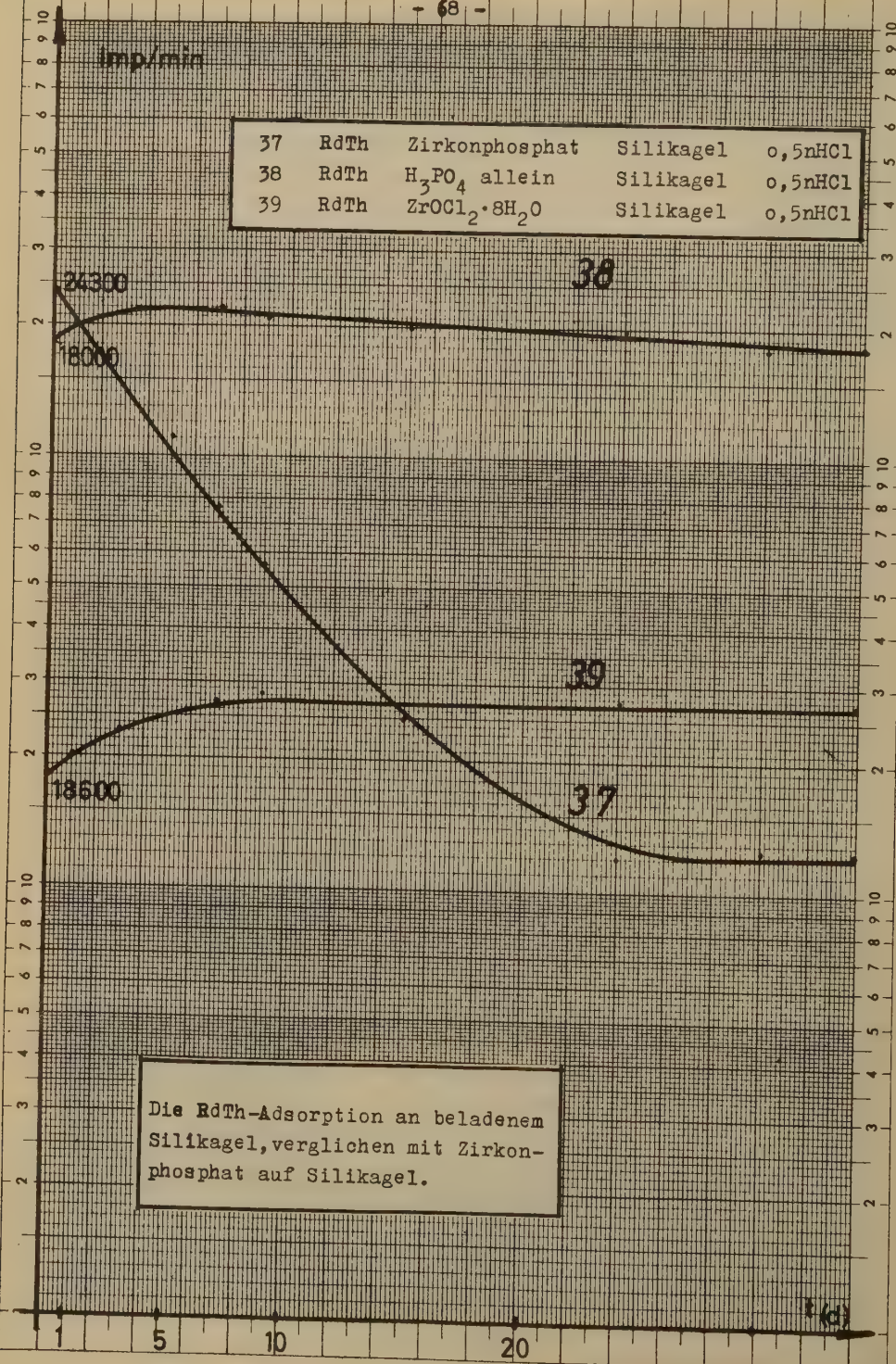
5

10

15

imp/min

37	RdTh	Zirkonphosphat	Silikagel	0,5nHCl
38	RdTh	H ₃ PO ₄ allein	Silikagel	0,5nHCl
39	RdTh	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Silikagel	0,5nHCl



scheint das RdTh weitgehend adsorbiert worden zu sein. Ähnlich ist die Situation für Zirkonoxychlorid-Silikagel. Auch hier findet unter 0,01n HCl eine Adsorption der kurzlebigen RdTh-Folgeprodukte statt (Kurve 43). Bei 2n HCl wird dagegen erwartungsgemäß auch hier das Gleichgewichtsgemisch eluiert (Kurve 44).

Tabelle 15

Ver- such					aufge- geben	Eluierte Imp/min		Prozentu- ale Verunrei- nigung
					Imp/min	Anf- Wert	End- wert	
40	RdTh	H ₂ PO ₄	Si-	0,01n HCl	35000	7000	2000	13%
41	"	"	li-	0,1n HCl	35000	20000	7500	37%
42	"	"	ka-	2n HCl	35000	17000	14000	82%
43	"	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	gel	0,01n HCl	35000	9200	17000	
44	"	" "	"	2n HCl	35000	22000	25000	

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe kann man also aussagen, daß das auf Silikagel gefällte Zirkonphosphat alle mit Kationen oder Anionen präparierten Silikagele an Austauschfähigkeit übertrifft, so daß die Behandlung mit Zirkonium-Kationen oder Phosphat-Anionen ohne entscheidenden Einfluß ist.

7.) Elution mit anderen Mineralsäuren

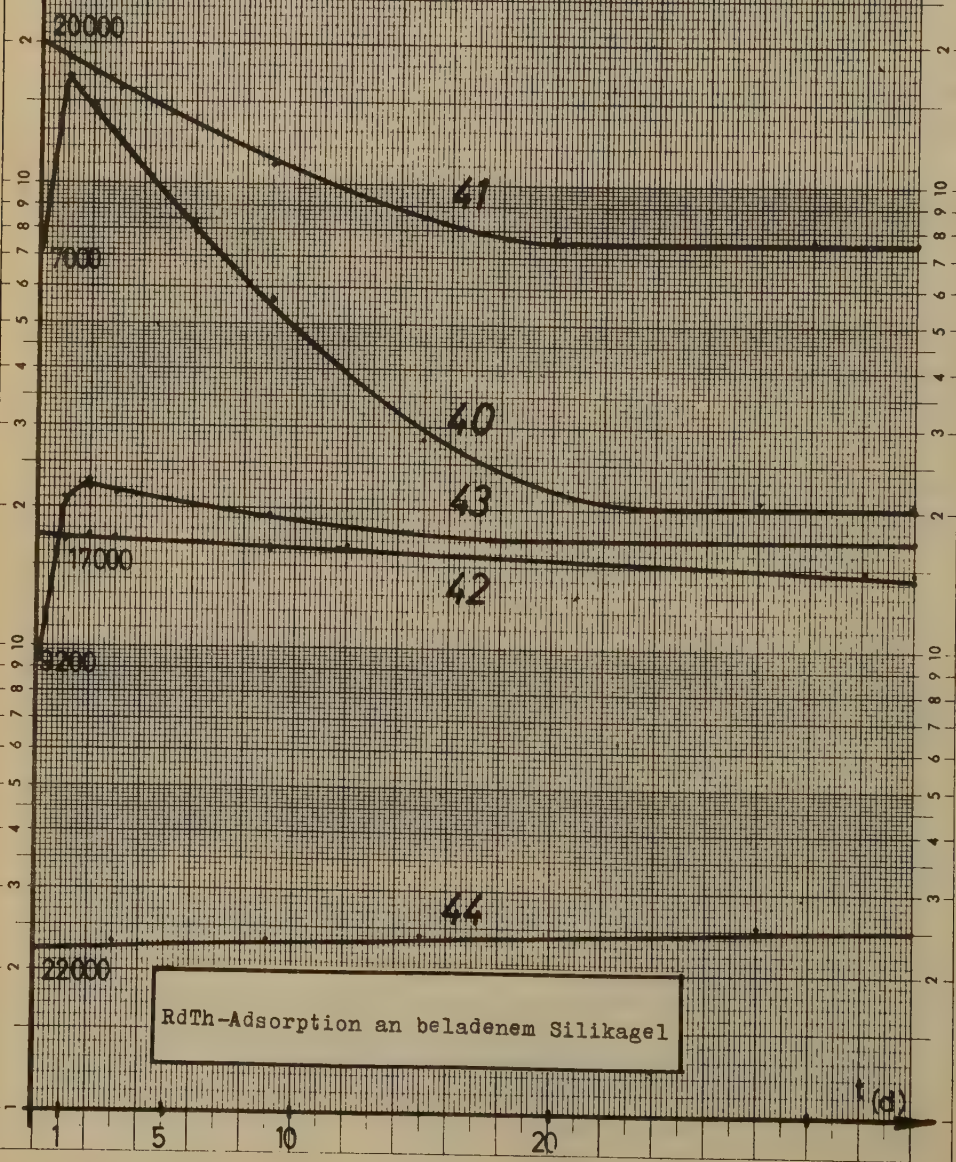
Alle bisher beschriebenen Versuche wurden bewußt nur in Salzsäure verschiedener Normalitäten ausgeführt. Dies hat den Vorteil, daß einerseits die Elutionsergebnisse exakt miteinander vergleichbar sind, andererseits aber auch die radioaktiven Isotope, die meist in salzsaurer Lösung vorliegen, nach einer entsprechenden Verdünnung direkt eingesetzt werden können.

Es ist aber zu vermuten, daß es bei den Adsorptionsuntersuchungen beim Elutionsmittel nur auf die H⁺-Ionenkonzentration und nicht auf das Anion ankommt, so daß andere Säuren, wie z.B. Salpeter- oder Schwefelsäure im wesentlichen gleiche Ergebnisse liefern. Die Bestätigung dieser Vermutung liefert die vergleichende Gegenüberstellung einer Cs/Ba-Trennung mit HCl und HNO₃.

+ 70 -

Imp/min

40	RdTh	H ₃ PO ₄	allein	Silikagel	0,01nHCl
41	RdTh	H ₃ PO ₄	allein	Silikagel	0,1 nHCl
42	RdTh	H ₃ PO ₄	allein	Silikagel	2 n HCl
43	RdTh	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O		Silikagel	0,01nHCl
44	RdTh	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O		Silikagel	2 n HCl



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm

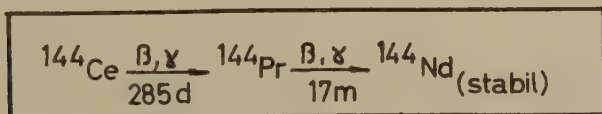
Bei einer Beladung mit etwa $0,3 \mu\text{C } ^{137}\text{Cs/Ba}$ (etwa 16000 Imp/min) gestatten die Elutionen mit $0,1\text{n HCl}$ und $0,1\text{n HNO}_3$ zunächst in beiden Fällen eine Reindarstellung des ^{137}Ba auf etwa $0,5\%$ (Kurven 45, 46). Da aber eventuelle Unterschiede besonders bei höheren Anionenkonzentrationen zu erwarten sind, wurden auch in $0,5\text{-normalen}$ und 2-normalen Lösungen unter gleichen Bedingungen Messungen vorgenommen und in folgender Tabelle (Tab.16) gegenübergestellt:

Tabelle 16

	S a l z s ä u r e			S a l p e t e r s ä u r e		
	Eluierte Imp/min		%	Eluierte Imp/min		%
	Anfangs- wert	End- wert		Anfangs- wert	End- wert	
$0,1\text{n}$	4400	34	0,7	2900	13	0,5
$0,5\text{n}$	10000	640	6,4	11000	660	6,0
2n	15000	1810	12	15500	2330	15,0

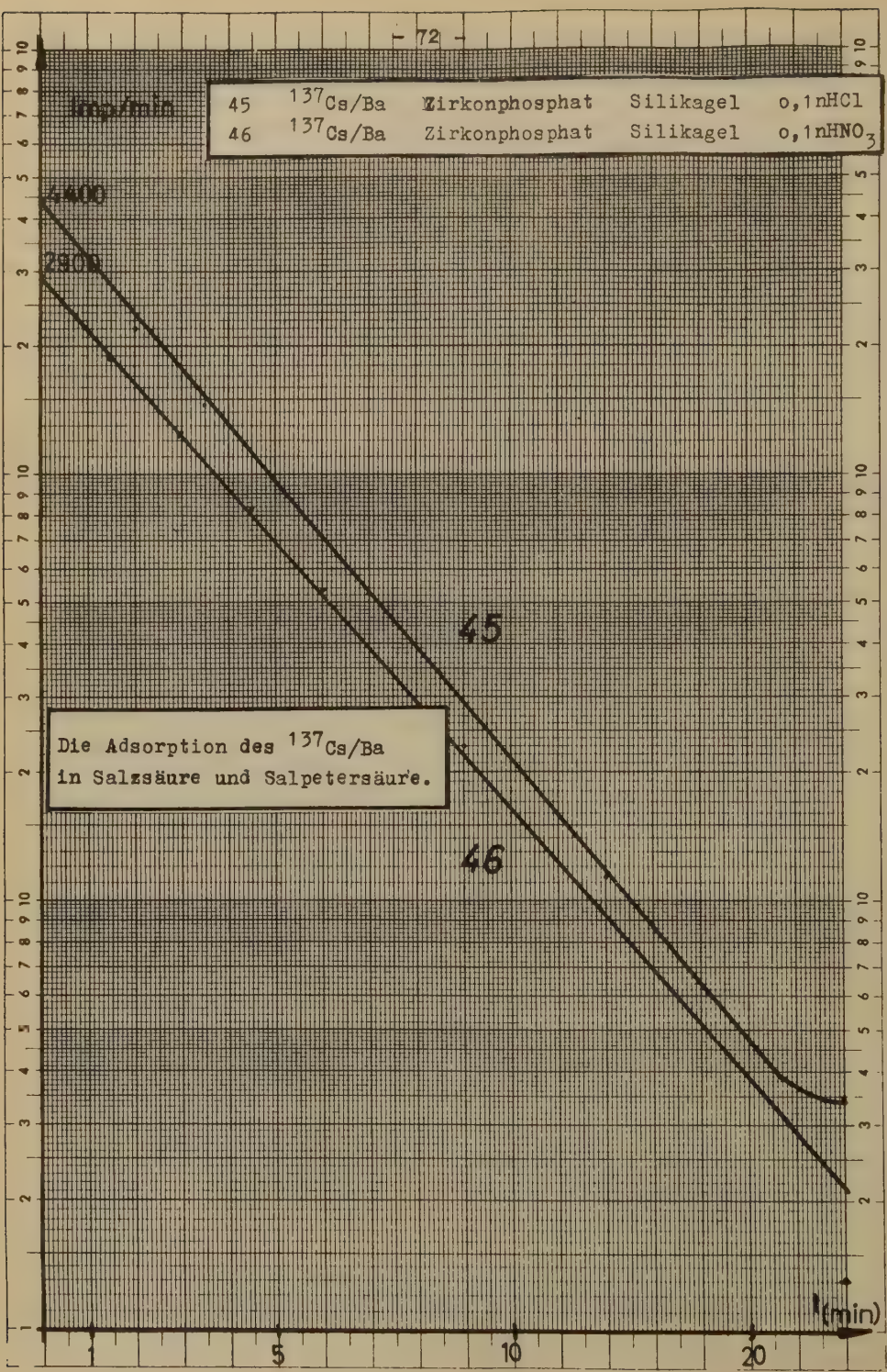
Sowohl in HCl als auch in HNO_3 tritt mit zunehmender Säurekonzentration in gleicher Weise eine zunehmende Mitelution des ^{137}Cs ein.

^{144}Ce . Anschließend wurden die Adsorptionsbedingungen von ^{144}Ce an Zirkonphosphat auf Silikagel mit S c h w e f e l s ä u r e untersucht. Unter unseren Bedingungen wird der harte β -Strahler ^{144}Pr gezählt, der sich zunächst im Gleichgewicht mit ^{144}Ce befindet.



Fast alle Versuche haben von Anfang an eine konstante Aktivität des Eluates gezeigt, so daß bei diesen Versuchen keine Trennung auftritt, was auch zu erwarten ist.

45	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Silikagel	0,1nHCl
46	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Silikagel	0,1nHNO ₃



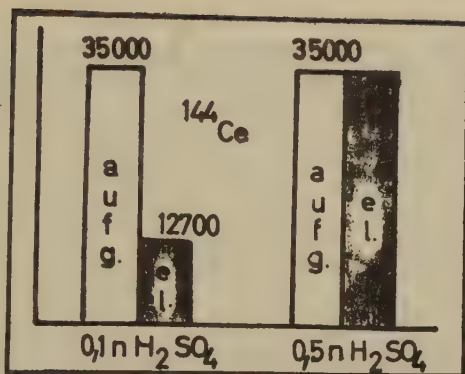
Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm

Die Säulen wurden hierbei vor ihrer Beladung mit etwa $3 \mu\text{C } ^{144}\text{Ce}$ (35000 Imp/min) mit 50 ml Schwefelsäure der gewünschten Normalität gespült.

Die Elution mit 0,1n H_2SO_4 ergab eine Impulsrate im Endwert von 12700 Imp/min, d.h. von nur 36%. Neben der recht beachtlichen Adsorption

deutet in diesem Fall ein kleiner Anstieg (etwa 10%) in den ersten 30 Minuten nach der Elution darauf hin, daß das ^{144}Pr in 0,1n H_2SO_4 bevorzugt adsorbiert wird.

Bei Elution mit 0,5n H_2SO_4 oder 2n H_2SO_4 wird die gesamte Aktivität eluiert.



8.) Die Adsorption an Zirkonhypophosphat, Titanphosphat und Zirkonarsenat

Im Anschluß an die Versuche mit Zirkonphosphat wurden unter den gleichen Bedingungen Fällungen von Zirkonhypophosphat, Titanphosphat und Zirkonarsenat auf Trägern getestet.

Bei Herstellung dieser Verbindungen wurde folgende stöchiometrisch berechnete Zusammensetzung berücksichtigt:

- a) $16,1\text{g } \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,05 Mol) + $15,7\text{g } \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 Mol)
- b) $16,1\text{g } \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,05 Mol) + $15,1\text{g } \text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 Mol)
- c) $7,7\text{g } \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,02 Mol) + $8,0\text{g } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ konz.}$ (0,08 Mol)

Die so erhaltenen Verbindungen wurden in verschiedenen Fällen - wie das Zirkonphosphat - mit den gleichen Radionukliden auf ihre Adsorptionseigenschaften hin untersucht.

Vergleichende Untersuchungen mit reinen Verbindungen dieser Art - wie im Falle des reinen Zirkonphosphates - wurden nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, daß das Verhalten auch hier vergleichbar ist.

$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$. Auf Ton gefälltes Zirkonhypophosphat besitzt im Gegensatz zum Zirkonphosphat keine wesentlichen Adsorptionseigenschaften für ^{137}Cs (Kurven 47,48). Dies gilt auch für variierte Salzsäurekonzentrationen, wie aus Tabelle 17 zu ersehen ist.

Tabelle 17

$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$

Versuch				aufgegeben Imp/30sec	Eluierte Imp/30 sec	
					Anfangswert	Endwert
47	Zr-Hypophos.	Ton	0,1n HCl	6000	5500	4300
-	"	"	0,5n HCl	6000	5400	5400
-	"	"	2n HCl	6000	5300	5200
-	"	"	6n HCl	6000	5500	5500
48	Zr-Phosph.	"	0,1n HCl	6000	2700	400

RdTh-Gleichgewicht. Bei einer Beladung mit je 35 000 Imp/min und anschließender Elution mit Salzsäure verschiedener Normalitäten, zeigen a l l e Abklingkurven nach 30 Tagen eine prozentuale Verunreinigung von 2,4 bis 3,8% an RdTh (Kurven 49 - 52).

Daraus sieht man, daß dieses Produkt weitgehend ähnliche Eigenschaften aufweist, wie das reine Zirkonphosphat. Es fällt hierbei auf, daß die Abtrennung des ThX vom RdTh im Falle des Zirkonhypophosphates von der HCl-Konzentration praktisch unabhängig ist (Tabelle 18).

Tabelle 18

RdTh-Gleichgewicht

Versuch				Eluierte Imp/min		Prozentuale Verunr.
				Anfangswert	Endwert	
49	Zr-Hypophosph.	Ton	0,1n HCl	5000	450	2,6%
50	"	"	0,5n HCl	18200	650	2,9%
51	"	"	2n HCl	18600	820	3,8%
52	"	"	6n HCl	16400	790	2,4%

mp/0,5 min

47	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonhypophosphat	Ton	0,1nHCl
48	$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$	Zirkonphosphat	Ton	0,1nHCl

5500

47

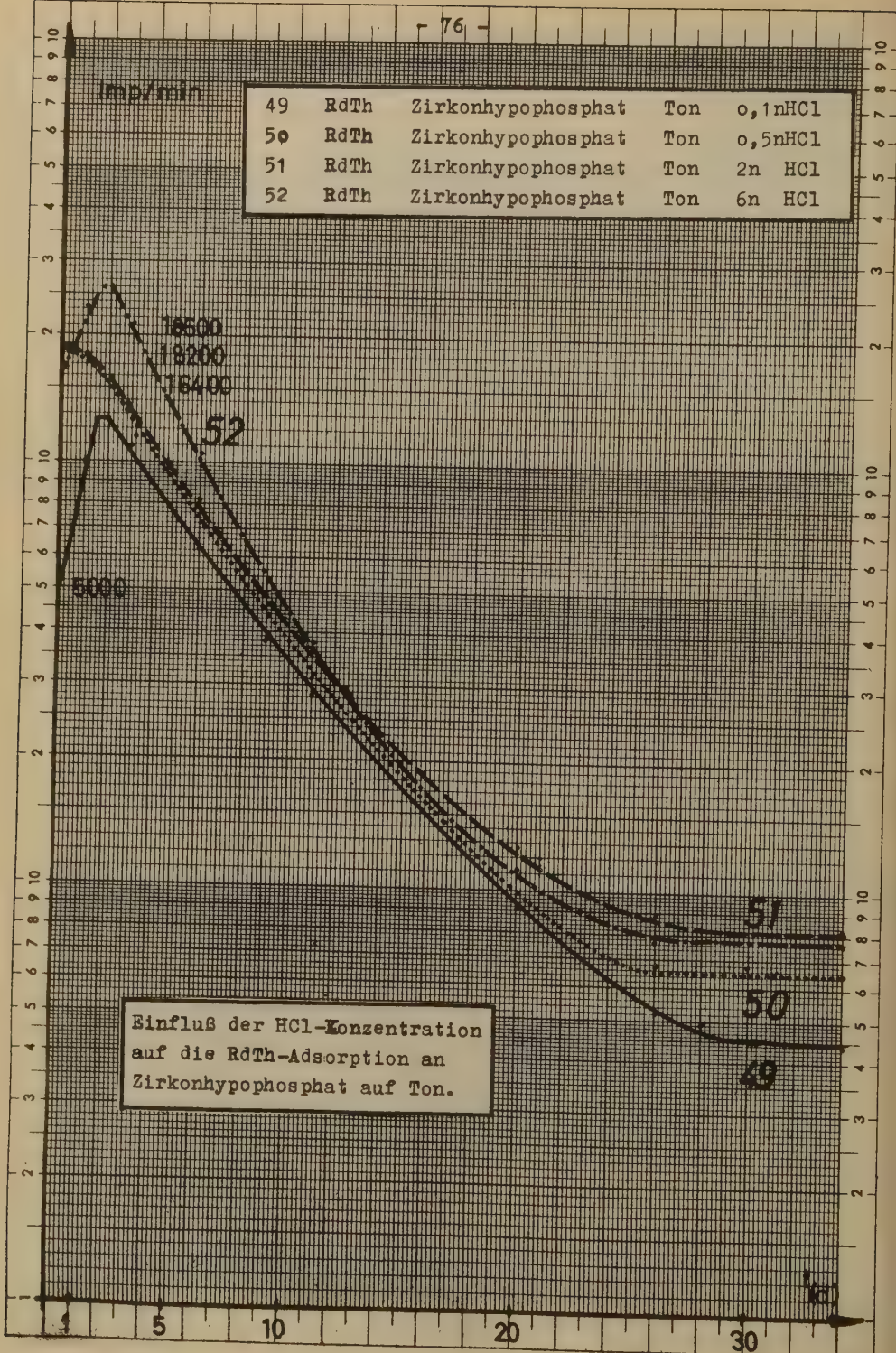
2700

48

Die Adsorption des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ an Zirkonhypophosphat und Zirkonphosphat.

t (min)

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm



Bei Einzeluntersuchungen einiger rein dargestellter Tochtersubstanzen der Thorium-Zerfallsreihe wurde festgestellt, daß das ^{228}Th in 0,1n HCl sowohl an Titanphosphat auf Silikagel (96% Adsorption) als auch an Zirkonarsenat (91% Adsorption) wesentlich adsorbiert wird (Kurven 53,54).

Tabelle 19

^{228}Th

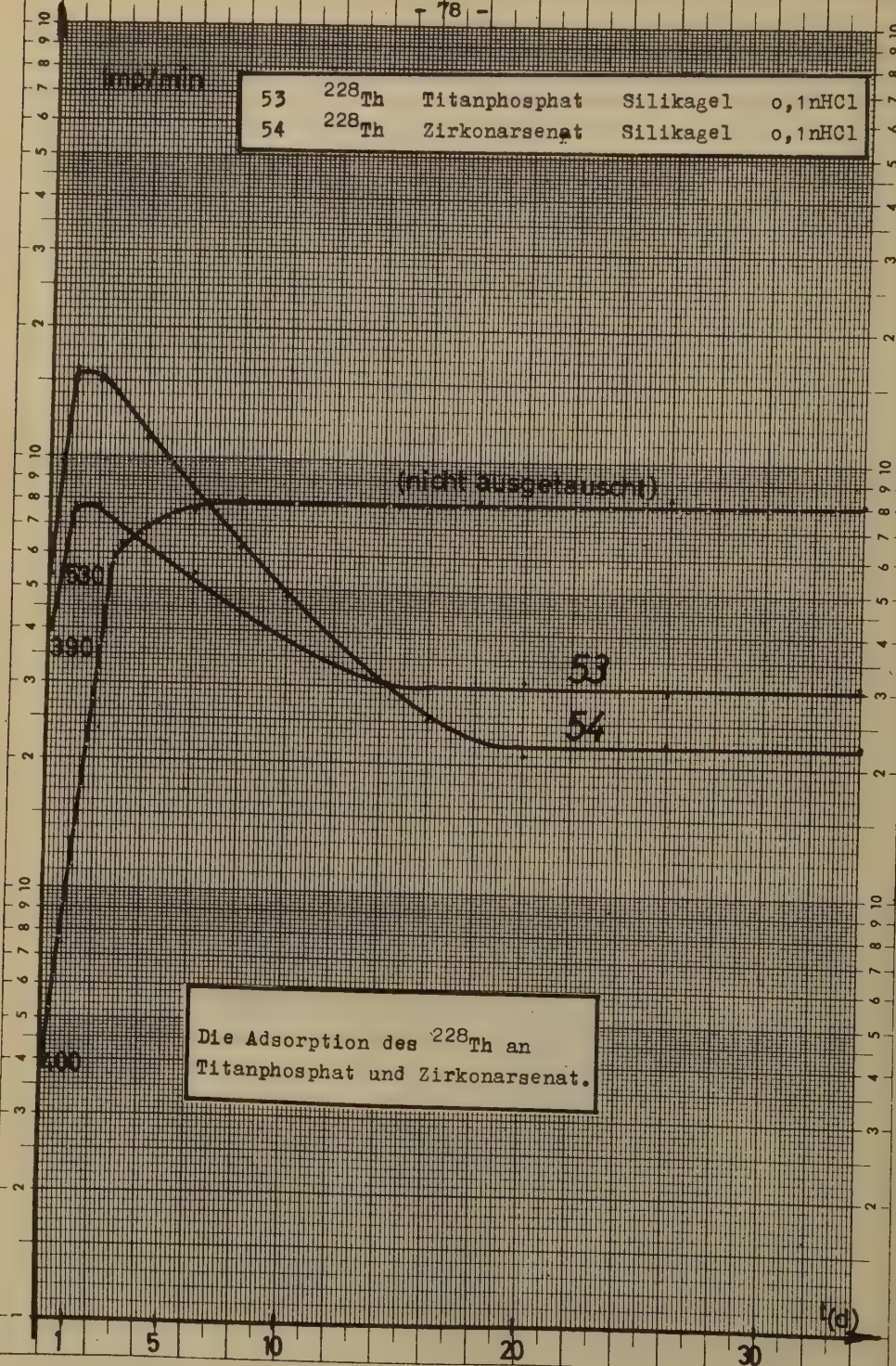
Versuch				Eluierte Imp/min			adsorbiert
				Anf.-Wert	Maximum	Endwert	%
-	nicht ausgetauscht	2n HCl	400	8000	8000	-	-
53	Silika-	Ti-Phosph.	0,1n HCl	390	750	300	96
54	gel	Zr-Arsenat	0,1n HCl	530	1590	720	91

Auch für reines ThC wurden anschließend die entsprechenden Versuche ausgeführt, wobei an Titanphosphat und Zirkonarsenat auf Silikagel im Falle der Elution mit 0,1n HCl sehr ähnliche Adsorptionseffekte wie am Zirkonphosphat auf Silikagel festgestellt wurden (Kurven 55,56).

Eine Fällung von Zirkonarsenat auf Al_2O_3 nach B r o c k m a n n bietet dagegen eine Adsorption des ThC zu 98,5%, so daß man hier von einem spezifischen Adsorptionsmittel für Wismut sprechen kann (Kurve 57). Ursache der stärkeren Adsorption könnte in diesem Falle die Feinkörnigkeit des handelsüblichen Aluminiumoxyds sein, die einen besseren Austausch zur Folge hat. Ein technischer Nachteil ist, daß eine tropfenweise Elution nur unter leichtem Überdruck möglich ist (Tabelle 20).

ml/min

53	^{228}Th	Titanphosphat	Silikagel	0,1nHCl
54	^{228}Th	Zirkonarsenat	Silikagel	0,1nHCl



Die Adsorption des ^{228}Th an
Titanphosphat und Zirkonarsenat.

Eine Achse immer rechts von 1 bis 1000

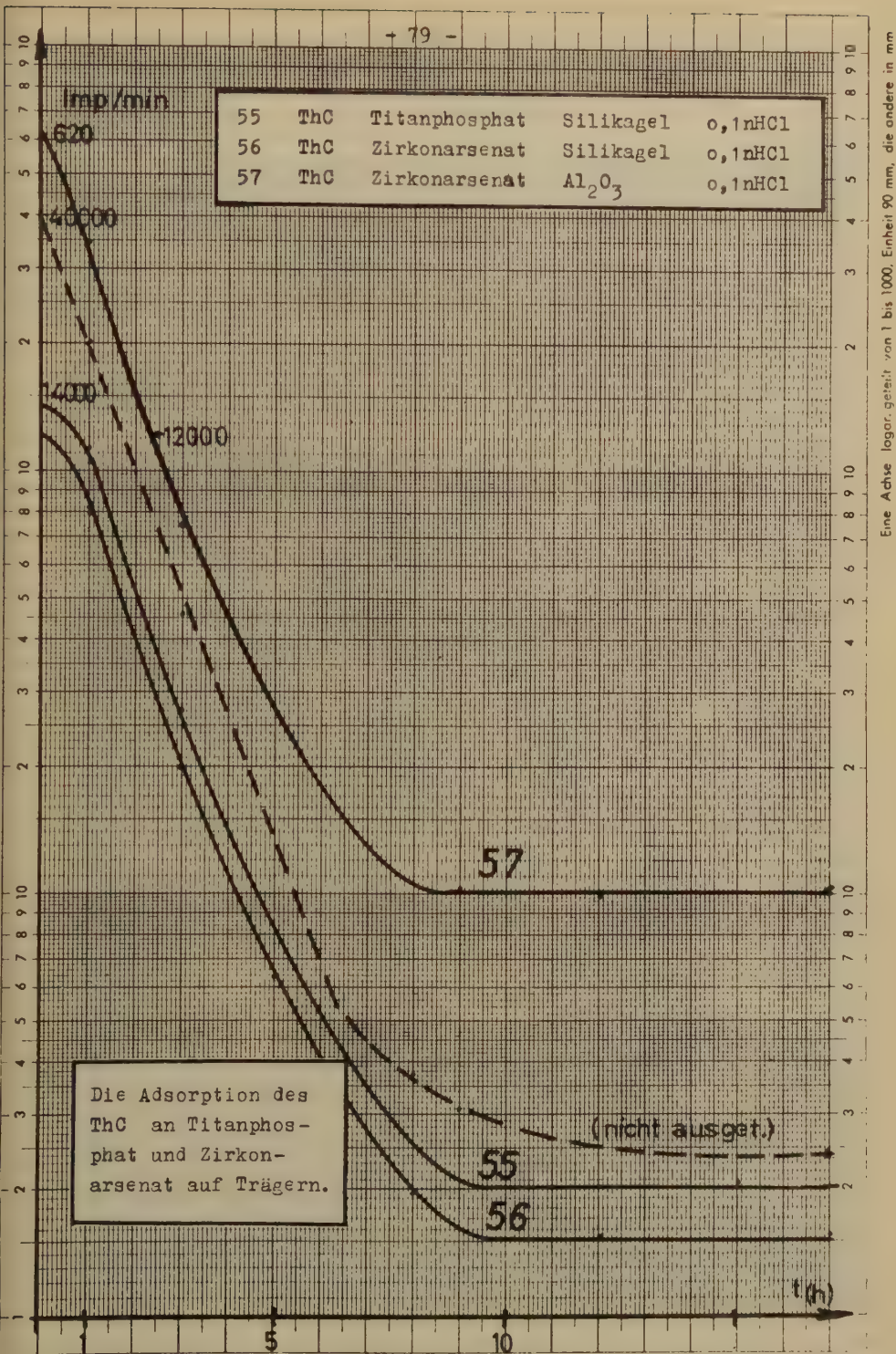


Tabelle 20

ThC

Ver- such				aufge- geben Imp/min	Eluierte Imp/min		eluiert %	adsor- biert %
					Anf.- Wert	End- wert		
1	nicht ausgetauscht	0,5n HCl	40000	-	240	-	-	-
55	Sili-	Ti- Phosph.	0,1n HCl	40000	14000	200	35	65
56	kagel	Zr- Arsenat	0,1n HCl	40000	12000	150	30	70
57	Al-Oxyd	"	0,1n HCl	40000	624	0	1,5	98,5

$^{90}\text{Sr/Y}$. Im Falle des ^{90}Y wurde bekanntlich beim Zirkonphosphat weder ein wesentlicher Anstieg noch ein Abfall der Abklingkurve beobachtet (Kurve 58). Dagegen zeigt das Zirkonhypophosphat in 0,1n HCl eine bevorzugte Adsorption für Yttrium. Es wurden von 20 000 aufgegebenen Impulsen 2 000 Imp/min eluiert, die innerhalb von 30d auf einen konstanten Endwert von 8 200 Imp/min anwuchsen (Kurve 59). Sind also in diesem Fall im Gleichgewicht 8 200 Imp/min gemessen worden, so entsprechen davon nur 9,5% der Strontium-Zählrate, aufgrund der oben diskutierten Ansprechempfindlichkeit unserer Meßanordnung für β -Aktivitäten. Der Rest ist $^{90}\text{Yttrium}$, das eluiert wird (2000 Imp/min) und bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes (bei 8 200 Imp/min) aus der Muttersubstanz, dem Strontium, nachgebildet wurde.

Aus dem Verhältnis des konstanten Endwertes zur Anfangsaktivität des Eluates kann man also sagen, daß 76% Yttrium am Zirkonhypophosphat adsorbiert worden sind.

Tabelle 21

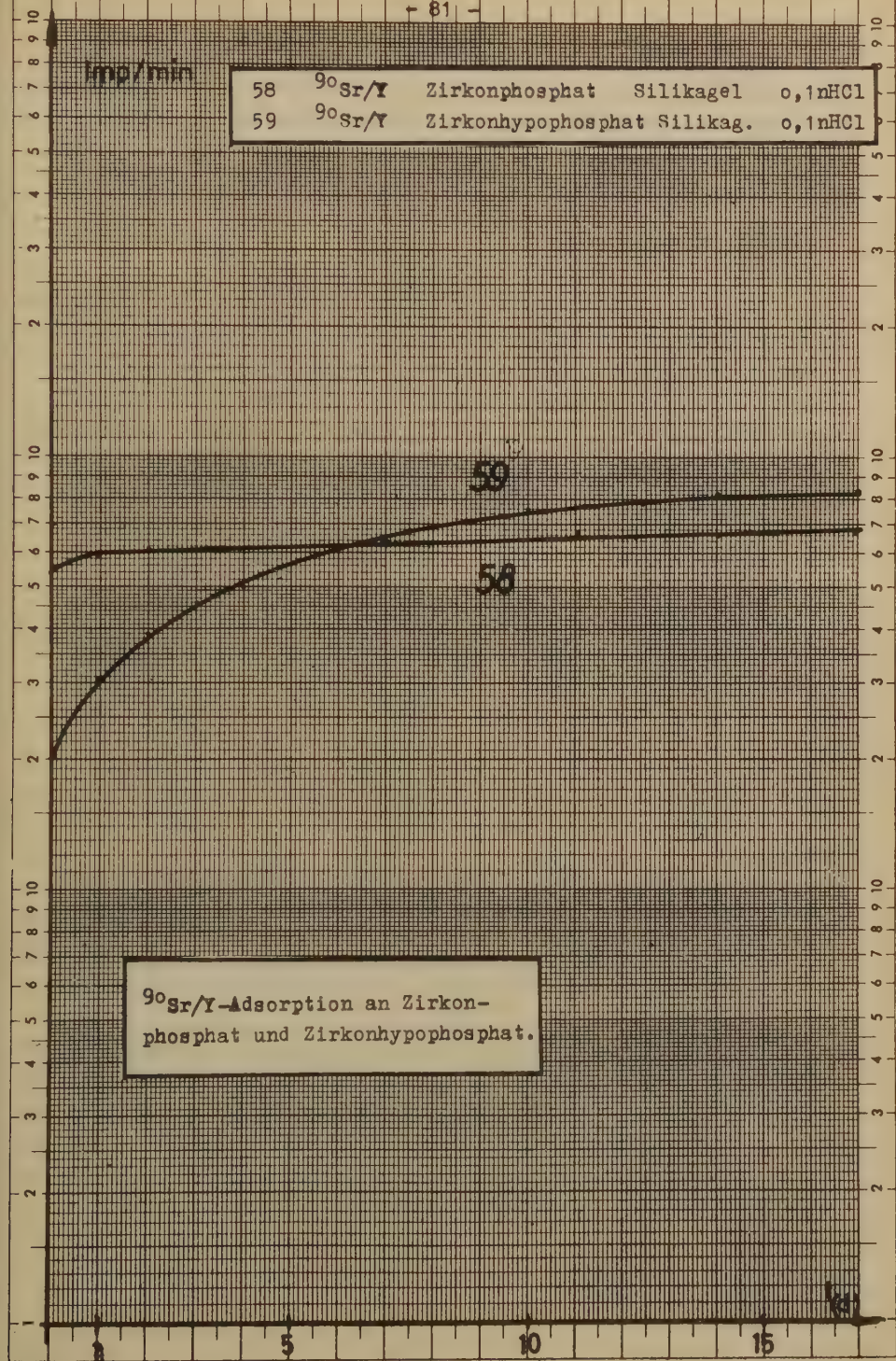
$^{90}\text{Sr/Y}$

Ver- such			aufgege- ben Imp/min	Eluierte Imp/min	
				Anfangswert	Endwert
58	Zr-Phosph.	0, 1n HCl	20000	5500	6800
59	Zr-Hypophosph.	0, 1n HCl	20000	2000	8200

lmp/min

58	$^{90}\text{Sr}/\text{Y}$	Zirkonphosphat	Silikagel	0,1nHCl
59	$^{90}\text{Sr}/\text{Y}$	Zirkonhypophosphat	Silikag.	0,1nHCl

$^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ -Adsorption an Zirkonphosphat und Zirkonhypophosphat.



Eine Achse logarith. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 90 mm, die andere in mm

^{60}Co . Für ^{60}Co wurden bei Adsorptionsversuchen an Zirkonhypophosphat keine Unterschiede gegenüber dem Zirkonphosphat festgestellt. Auch hier wurden in 0,1n HCl von insgesamt aufgegebenen 5000 Imp/min nur 2 800 Imp/min eluiert, so daß etwa 44% adsorbiert wurden.

IV. Fällungen mit Kieselsäure

1.) Herstellung des kiesel-säurehaltigen Zirkonphosphat-Granulates

Zunächst wurden Fällungsversuche mit verschiedenen Wasserglaszusätzen ($\text{Zr}:\text{Si} = 1:10, 1:5, 1:3, 1:2$) ausgeführt. Hierzu wurde eine Wasserglaslösung von MERCK eingesetzt, die als 35%ige Lösung Natriumtrisilikat und Natriumtetrasilikat zu gleichen Teilen enthält. Für die Verarbeitung erwies sich ein Verhältnis von $\text{Zr}:\text{Si} = 1:5$ am geeignetsten, so daß die folgenden Versuche danach ausgerichtet wurden.

Die zunächst gelatinöse Zirkonphosphat-Fällung wird bei Silikatzusatz zu einer weißen Paste, die aber schlecht abzusaugen ist. Erst ein Acetonzusatz direkt nach der Fällung liefert eine absaugbare Verbindung in guter Ausbeute, die bei Zimmertemperatur gut körnbar ist.

Einige typische Versuche dieser Art sollen zunächst angegeben werden:

Versuch 1:

16,1g Zirkonoxychlorid wurden in 100ml 0,5n HCl auf einem Magnetrührer bei leicht erhöhter Temperatur (etwa 45°C) gelöst. Man fügte eine Lösung von 9,8g sirupöser Phosphorsäure in ebenfalls 100ml 0,5n HCl zu und läßt etwa 10 Minuten bei $40 - 50^{\circ}\text{C}$ magnetisch rühren. Nach Zugabe von 70ml Aceton und anschließendem Zutropfen von 100ml Wasserglas wurde die weiße Paste auf der Nutsche sofort abgesaugt. Der feuchte Kuchen wurde auf Filtrierpapier ausgebreitet. Trocknung: etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Zerbröckeln mit der Hand. Die entsprechende Körnung wird abgesiebt.

Filtrierbarkeit: sehr gut

Granulatausbeute: sehr gut

Versuch 2:

Zirkonphosphat wurde wie oben in der Kälte gefällt und heiß mit Aceton und anschließend Wasserglas versetzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Filtrierbarkeit: gut

Granulatausbeute: gut

Versuch 3:

Fällung von Zirkonphosphat ohne Acetonzusatz.

Filtrierbarkeit: unmöglich

Versuch 4:

Saure Lösung von Zirkonoxychlorid wurde zuerst mit Wasserglas versetzt, Aceton zugegeben und erst dann die Phosphatkomponente zugegeben.

Filtrierbarkeit: gut

Granulatausbeute: gut

Versuch 5:

Zirkonphosphat wurde gefällt, Wasserglas zugesetzt und erst zum Schluß Aceton.

Filtrierbarkeit: unmöglich

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Präparate der folgenden noch zu beschreibenden Versuche in überwiegender Zahl nach dem ersten Verfahren mit H_3PO_4 hergestellt. Ein analoger Ansatz mit der gleichen Molzahl Phosphorsäure in Form von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liefert dieselben Verhältnisse.

Außerdem wurden nach dem gleichen Verfahren Fällungen von Zirkonhypophosphat, Zirkonarsenat und Titanphosphat hergestellt.

Die so erhaltenen Austauscher wurden in der Säule auf ihre Verwendbarkeit hin untersucht. Es hat sich bei Reihenversuchen herausgestellt, daß die Eigenschaften der nach dem ersten Verfahren hergestellten Körnung sich vor allen anderen auszeichnen.

Dieses Verfahren gestattet:

1. Eine sehr einfache Fällung anorganischer Verbindungen auch aus konzentrierten Lösungen.

2. Ein sehr schnelles Absaugen auf der Glasfritte und Trocknen bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit (durch Acetonzusatz).
3. Eine gute Ausbeute an gekörntem Austauscher.
4. Eine Austauschkapazität, die sich vom reinen Zirkonphosphat nicht wesentlich unterscheidet.
5. Sehr gute spezifische Adsorptionseigenschaften, die mit denen des reinen Zirkonphosphates vergleichbar sind.

2.) A n a l y s e d e s s i l i k a t h a l t i g e n Z i r - k o n p h o s p h a t e s

Es wurde eine quantitative Analyse des nach dem ersten Verfahren unter Wasserglaszusatz hergestellten Zirkonphosphates ausgeführt.

Das Zirkonphosphat mußte zunächst alkalisch und anschließend sauer zur Zr-Bestimmung aufgeschlossen werden (W.Fresenius/G.Jander, Handbuch der analytischen Chemie III, Quantitative Analyse, Band 4b).

Zirkonphosphataufschluß:

alkalischer Aufschluß:

Die getrocknete Substanz wird mit der vier- bis sechsfachen Menge Soda/Pottasche etwa 10 Minuten klar geschmolzen. Beim Ausziehen mit Wasser hydrolysiert das Zirkonat und bleibt als Rückstand, während das Phosphat und Silikat in Lösung bleibt. Der Rückstand läßt sich sauer aufschließen.

saurer Aufschluß:

Man verreibt die Probe mit der sechsfachen Menge KHSO_4 und schmilzt im Pt-Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur. Bei Rotglut entsteht $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ als klare Schmelze, die nach dem Erkalten in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

G e s a m t e i n w a a g e : 0,5326g kieselsäurehaltiges, an Luft bei Zimmertemperatur getrocknetes Zirkonphosphat.

Einzelbestimmungen:

Zirkonbestimmung:

Die Zirkonbestimmung wird komplexometrisch mit Titriplex III ausgeführt, wie im ersten Teil der Arbeit ausführlich beschrieben wurde. Die aus dem sauren Aufschluß erhaltene Lösung wird auf 250ml aufgefüllt und aliquotiert. Man legt eine bestimmte Menge Komplexon vor und titriert mit FeCl_3 -Lösung zurück.

Gesamtvolumen: 250ml Lösung

Titration von 50ml:

vorgelegt	25,00 ml Titriplex III(0,1m)
zurücktitriert	<u>23,57 ml</u>

Verbrauch 1,43 ml

Das heißt, bezogen auf das Gesamtvolumen, daß für 250ml Lösung $5 \cdot 1,43\text{ml} = 7,15\text{ml}$ verbraucht wurden.

Titration von 100ml:

vorgelegt	25,00 ml Titriplex III(0,1m)
zurücktitriert	<u>22,10 ml</u>

Verbrauch 2,90 ml

Bezogen auf 250ml bedeutet das einen Verbrauch von $2,90 \cdot 2,5 = 7,25\text{ ml}$

Im Mittel wurden also 7,20ml verbraucht. Da aber 1ml 0,1m Titriplex-Lösung 9,122mg Zirkon entspricht, waren im gesamten Volumen $9,122 \cdot 7,2 = 65,68\text{mg Zr} = 16,65\% \text{ ZrO}_2$ enthalten.

Phosphatbestimmung nach W o y:

Das Filtrat des alkalischen Zirkonphosphataufschlusses wird im Meßkolben auf 250ml aufgefüllt und aliquotiert. Die eine Hälfte wird auf 100ml eingedampft. Nach der bei der ersten Analyse angegebenen Methode wird das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat bestimmt.

Die Wägeform - das Magnesiumpyrophosphat - enthält 1,38% P.

Fällung u. Filtertiegel	17,5708 g
Filttertiegel	<u>15,7403 g</u>
	1,8305 g

Die gesamte Lösung enthielt die doppelte Menge, so daß

$$1,8305 \cdot 2 = 3,6610 \text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

auf Phosphor umzurechnen sind. Bei einem Phosphorgehalt von 1,38% entsprechen

$$3,6610 \text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \quad 50,52 \text{mg Phosphor} = 21,69\% \text{ P}_2\text{O}_5$$

Bezogen auf die Atomgewichte erhalten wir ein Verhältnis:

$\text{Zr:P} = 1:2,27$

Silikatbestimmung:

Die zweite Hälfte der Lösung des alkalischen Zirkonphosphataufschlusses wird mit konzentrierter Salzsäure gut angesäuert und zur Trockene eingedampft. Man nimmt wiederum mit konz. Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser. Nach kurzem Aufkochen filtriert man die quantitativ abgeschiedene Kieselsäure ab, verascht das Filter im Platintiegel und glüht zur Gewichtskonstanz.

Fällung u. Pt-Tiegel 17,3701 g

Pt-Tiegel 17,2375 g

$$0,1326 \text{ g SiO}_2$$

Die gesamte Lösung enthält $2 \cdot 0,1326 \text{g} = 0,2652 \text{g SiO}_2$
 $= 49,80\% \text{ SiO}_2$

E r g e b n i s :

Die einzelnen Bestimmungen liefern als Gesamtergebnis folgende Prozentgehalte:

16,65% ZrO_2	[Molg. 123,22]
21,69% P_2O_5	[Molg. 141,96]
49,80% SiO_2	[Molg. 60,06]
88,14%	

Es bleiben 11,86% als Rest, die wir als Wasser (63,20mg) ansetzen.

Berechnet man daraus die Molverhältnisse, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 65,68 \text{ mg Zr} &= 88,70 \text{ mg ZrO}_2 = 0,72 \text{ Mol ZrO}_2 \\
 50,52 \text{ mg P} &= 115,5 \text{ mg P}_2\text{O}_5 = 0,81 \text{ Mol P}_2\text{O}_5 \\
 &265,2 \text{ mg SiO}_2 = 4,40 \text{ Mol SiO}_2 \\
 &63,20 \text{ mg H}_2\text{O} = 3,50 \text{ Mol H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

Das gibt eine Gesamtzusammensetzung von



Es handelt sich um ein Zirkonphosphat etwa der Zusammensetzung



mit einem geringen Phosphatüberschuß, der wahrscheinlich durch Adsorption am Zirkonphosphatgerüst zu erklären ist.

3.) Bestimmung der Austauschkapazität

Nach K u n i n lassen sich die Austauschkapazitäten für Kationenaustauscher nach zwei Methoden bestimmen:

- Man schüttelt die Austauschersubstanz mit einer NaCl-Lösung, dekantiert und titriert in der Lösung die freigewordene Salzsäure.
- Man schüttelt die Austauschersubstanz mit einer bestimmten Menge eingestellter NaOH und bestimmt in der Lösung die restliche NaOH durch Titration mit HCl.

Wir haben in orientierenden Versuchen beide Verfahren benutzt. Um die Austauschverhältnisse unserem Säulenverfahren möglichst anzupassen, wurde der Austausch allerdings in der Säule vorgenommen, und das Eluat analysiert. Die Säulenfüllung (3g kiesel-säurehaltiges Zirkonphosphat) wurde mit dest. Wasser neutral gewaschen und bei langsamer Elution mit NaCl-Lösung bzw. NaOH behandelt.

Nach der ersten Methode wurden zur Titration der freigewordenen HCl 84,0 ml 0,1n NaOH verbraucht. Bezogen auf 1g Austauscher erhält man eine Austauschkapazität von:

$$\frac{\text{ml NaOH} \cdot \text{Normalität NaOH}}{g(\text{Aust.})} = \frac{84,0 \cdot 0,1}{3} = 2,8 \text{ mval/g}$$

Im zweiten Fall wurden 100ml NaOH eingesetzt. Hiervon wurden im Eluat noch 2,25ml durch Titration mit 0,1n HCl festgestellt. Die Austauschkapazität an Wasserstoff beträgt hier:

$$\frac{(\text{ml NaOH} \cdot \text{Normalität NaOH}) - (\text{ml HCl} \cdot \text{Normalität HCl})}{3} =$$

$E(\text{Aust.})$

$$\frac{(100 \cdot 0,1) - (2,25 \cdot 0,1)}{3} = 3,26 \text{ mval/g}$$

Für unser Zirkonphosphat wurde oben die Formel $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diskutiert. Auf ein Molekulargewicht von 715,62g entfallen demnach 2g saurer Wasserstoff, so daß 1g Austauscher theoretisch 2,66 mval an austauschfähigem Wasserstoff enthält.

Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Diese bestätigt unsere Formel und deckt sich mit den von Amphlett mitgeteilten Werten für reines Zirkonphosphat. Die experimentellen Werte liegen etwas höher, da die effektive ausnutzbare Kapazität sich auf die stöchiometrische und die adsorptive Beladbarkeit bezieht. Sie ist abhängig von der Beladung, der Regeneration, der geometrischen Dimension und von Alterungserscheinungen der Austauscher-substanz.

Regenerierung

Für eine praktische Verwendung der Austauscher zur Aufarbeitung von Spaltprodukten ist es erforderlich, die Säulen wieder aktivitätsfrei zu machen, d.h. die adsorbierte Aktivität zu desorbieren.

An einer Säule mit kieselsäurehaltigem Zirkonphosphat und einer Beladung von $3 \mu\text{C } ^{137}\text{Cs/Ba}$ (15 000 Imp/min) in 0,1n HCl wurden deshalb mit Perchlorsäure und Natriumchlorid-Lösung verschiedener Konzentrationen Desorptionsversuche mit folgendem Ergebnis ausgeführt: (Tabelle 22)

Tabelle 22

HClO ₄			NaCl		
	Eluierte Imp/min			Eluierte Imp/min	
	Anfangswert	Endwert		Anfangswert	Endwert
0,1 n	2000	54	0,1 n	1000	70
0,5 n	2700	52	0,5 n	1400	60
2 n	2300	200	1 n	1800	50
conz.	10190	10190	gesätt.	2400	50

Mit konzentrierter Perchlorsäure läßt sich das Cs/Ba-Gleichgewicht eluieren, während in allen anderen Fällen nur eine Bariumelution stattfindet. In diesem Fall ist also eine Regenerierung der Säule mit konzentrierter Perchlorsäure ohne weiteres möglich.

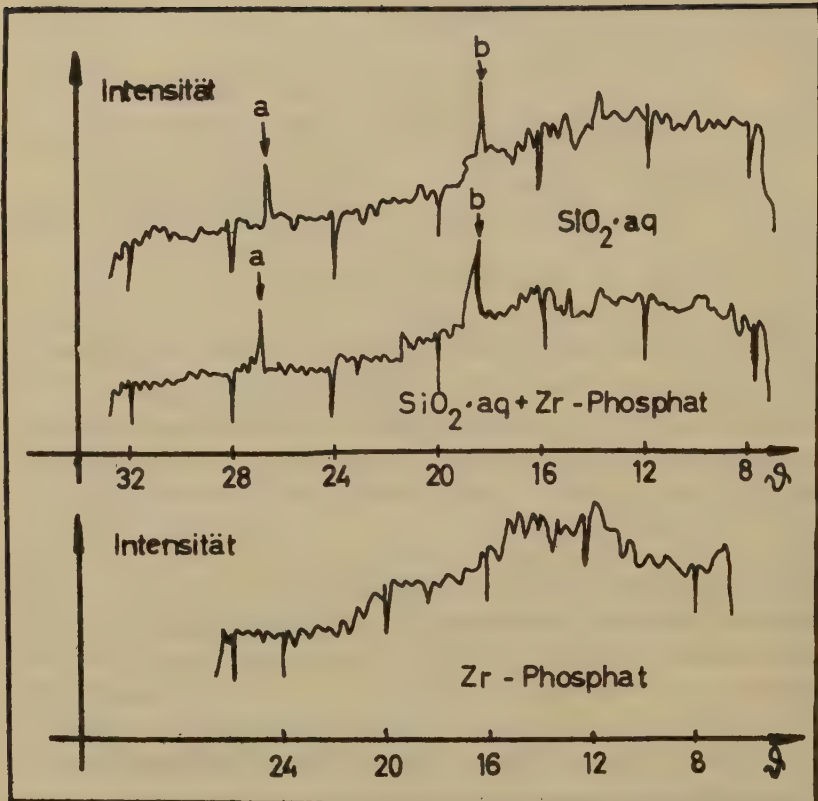
4.) Röntgenstrukturanalyse

Zur Aufklärung eventuell vorhandener kristalliner Zentren bietet sich als exakteste Methode die Röntgenstrukturanalyse an. Es wurden deshalb mit Hilfe eines BERTHOLD-Röntgengerätes (Co-K α -Strahlung) Strukturuntersuchungen durchgeführt, um kristalline Bereiche aufzusuchen. Hierzu wurden auf einem Objektträger feinzermahlene Proben von

- a) reinem Zirkonphosphat
- b) reiner gefällter Kieselsäure und
- c) an kieselsäurehaltigem Zirkonphosphat

mit einer verdünnten Klebmasse aufgebracht und im Röntgenstrahl analysiert.

Bei einem Einfallswinkel von 18,3° und 27,7° wurden bei gefällter Kieselsäure und beim kieselsäurehaltigen Zirkonphosphat die einzigen Reflexe registriert.



	$\delta = 18,3^\circ$	$\delta = 26,7^\circ$
$\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$	stark	schwach
$\text{SiO}_2 \cdot \text{aq} + \text{Zr-Phosphat}$	stark	schwach
Zr-Phosphat	—	—

Das reine Zirkonphosphat erzeugt keine Reflexe. Es ist also sicher, daß das Zirkonphosphat selbst aufgrund seiner amorphen Struktur keinen Beitrag zur Kristallinität leistet.

5.) A d s o r p t i o n s v e r s u c h e

$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$. Über die Trennung des Ba vom Cs mit Hilfe unserer Austauscher haben wir besonders zahlreiche Versuche angestellt, da

sich auf diese Weise eine glatte Methode ergibt, das $^{137}\text{Ba}^m$ von seiner langlebigen Mutter, dem ^{137}Cs , abzutrennen.

Mit Hilfe des Geiger-Müller-Zählrohres lassen sich geringe Aktivitäten des $^{137}\text{Ba}^m$ nur ungenau feststellen.

Wir haben deshalb für die Untersuchung der genauen Abklingfunktion des eluierten $^{137}\text{Ba}^m$ bis zum Endwert einen Szintillationszähler benutzt und integral die Impulse durch $\gamma 0,662\text{MeV}$ gemessen.

Man hat bei der Anwendung des Szintillationszählers für diesen Zweck den weiteren Vorteil, daß man nur die Strahlung durch das $^{137}\text{Ba}^m$ mißt, nicht aber die des ^{137}Cs , so daß also $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Gleichgewicht bei gleicher Aktivität dieselbe Impulszahl ergibt wie das reine abgetrennte Folgeprodukt. Man kann demgemäß auch sofort aus diesen Messungen die Ausbeute an $^{137}\text{Ba}^m$ feststellen, bezogen auf eine bestimmte Menge angewandten Caesiums.

Sofort nach Elution von 3ml salzsaurer Lösung, die in einem gereinigten Röhrchen aufgefangen wurde, fand die Impulszählung in einem NaJ/Tl-Bohrlochkristall statt. Bei Versuchen mit einer Beladung von 5 μC wurden anfänglich etwa 200 000 Imp/sec gezählt.

Bei folgenden Messungen wurde die Impulsrate der Strahler je 20 sec lang gemessen, bei einer zwischen je 2 Messungen liegenden Pausenzeit von 10 sec. Der Nulleffekt von 290 Imp/20 sec wurde in folgender Tabelle bereits abgezogen. Diese gibt die Abklingwerte von $^{137}\text{Ba}^m$ bei Elution mit 0,5n HCl, 0,2n HCl und 0,1n HCl wieder: (Kurven 60,61,62).

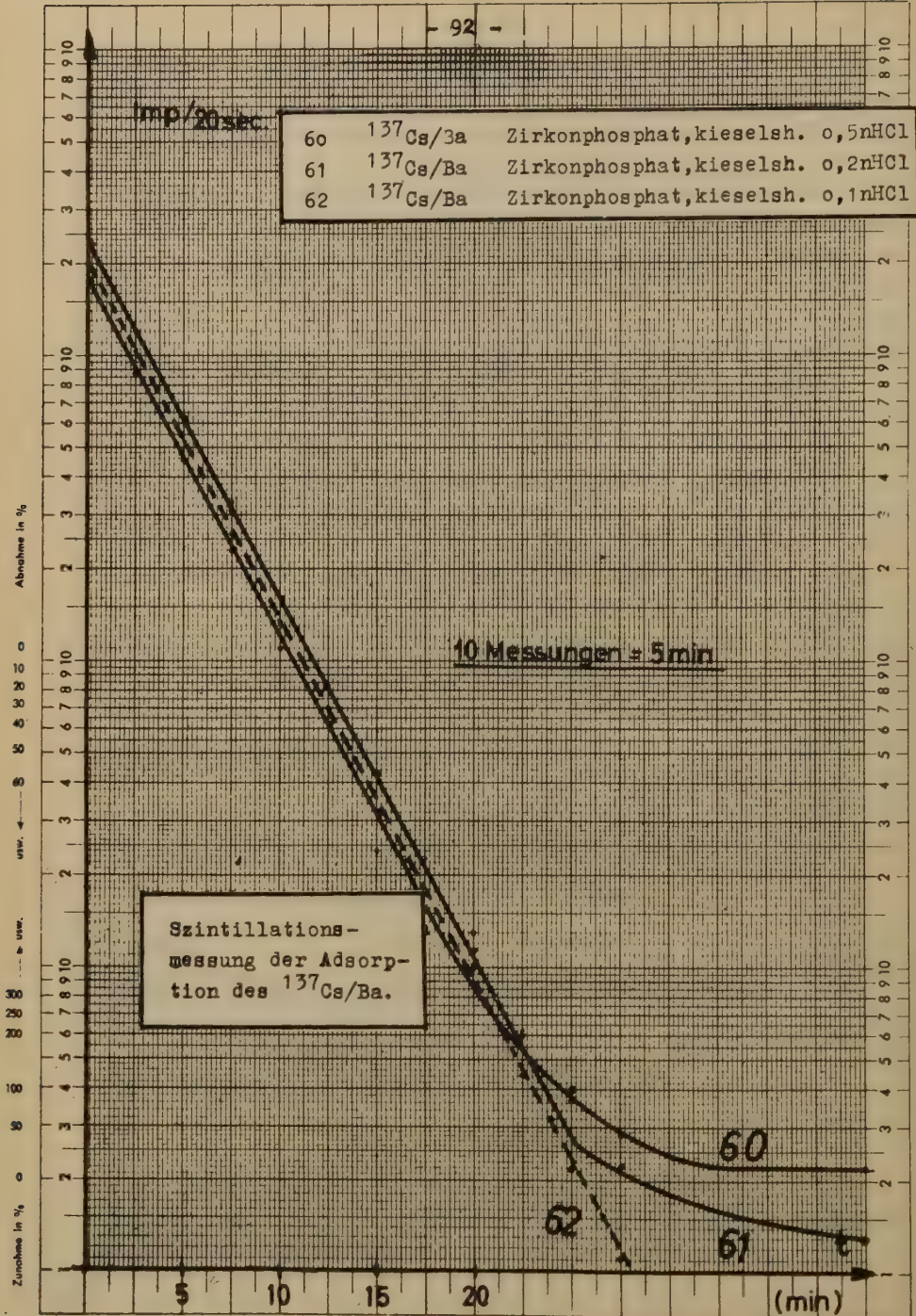


Tabelle 23

Messung	Versuch 60	Versuch 61	Versuch 62
	0,5n HCl	0,2n HCl	0,1n HCl
	Imp/20 sec		
0	173000	230000	196800
5	89000	120000	101000
10	46000	61600	52460
15	23000	31600	26600
20	11000	16020	13600
25	6200	8200	7000
30	3200	4339	2400
40	1300	1120	1020
45	600	615	450
50	370	400	226
55	290	224	110
∞	220(1,2%)	130(0,5%)	20(0,25%)

Man sieht deutlich, daß mit zunehmender HCl-Konzentration von 0,1n bis 0,5n eine Verschlechterung der Reinheit des $^{137}\text{Ba}^m$ auftritt, wenn auch bei Verwendung von 0,5n HCl immerhin noch von einem für viele Zwecke praktisch reinen Barium gesprochen werden kann.

Bei noch höheren HCl-Konzentrationen (2n) wurden nur orientierende Versuche ausgeführt, da hier bereits 12% Cs miteluiert wurden. Bei dem auf Träger gefällten Zirkonphosphat wurde in 2n HCl das Cs schon fast quantitativ miteluiert (91%).

RdTh. Wie bei bisherigen anderen Versuchen ist auch hier der Grundeffect mit diesem Absorber der, daß das RdTh weitgehend adsorbiert wird, während das ThX durchgelassen wird. Beim reinen Zirkonphosphat war es so, daß das RdTh zu 99% adsorbiert wurde und das ThX nahezu quantitativ durchgelassen wurde. Beim kieselensäurehaltigen Zirkonphosphat hat sich gezeigt, daß die Adsorption des RdTh nicht ganz so vollständig ist. Wir betrachten z.B. die Elution einer Säule (Beladung 35000 Imp/min RdTh) mit 0,1n HCl und bestimmen die prozentuale Verunreinigung des ThX-Eluates an RdTh nach dem oben ausführlich beschriebenen

Verfahren. Tabelle 24 gibt die bei der Aufnahme der Abklingkurve gemessenen Werte an.

Durch Korrektur der Impulsraten, d.h. nach Abzug des Nulleffektes (70 Imp/min) und des Endwertes (430 Imp/min) erhält man nach Einstellung des laufenden Gleichgewichtes eine Gerade, deren Neigung gegenüber der Abklingkurve verändert ist. Extrapoliert man diese Gerade auf die Zeit $t = 0$, so erhält man einen Anfangswert von 11500 Imp/min, der ein Maß für das tatsächlich eluierte ThX ist.

Dazu wurde der Endwert des RdTh addiert, so daß die wahre, eluierte Aktivität 11 930 Imp/min beträgt.

Tabelle 24

t(d)	Eluierte Imp/min	Null Imp/min	Endwert Imp/min	Extrapolierter Anfangswert Imp/min	wahre eluierte Aktivität Imp/min
0	2170	2100	1670	11 500	11 930
1	5680	5600	5180		
2	8390	8320	7890		
5	4570	4500	4070		
7	3180	3110	2680		
14	970	900	470		
26	530	460	30		
36	500	430	0		

Die prozentuale Verunreinigung des ThX an RdTh beträgt $\frac{430}{11930} \cdot 100 = 3,6\%$.

Die Ausbeute an ThX beträgt $\frac{11500}{35000} \cdot 100 = 33\%$

Sie ist im Vergleich zu Versuchen mit reinem Zirkonphosphat verhältnismäßig schlecht. Maximal haben wir bei den Versuchen mit 0,1n HCl eine ThX-Ausbeute von 39% erreicht.

Die entsprechenden Versuche mit höherer HCl-Konzentration liefern zwar eine bessere Ausbeute, haben aber auch höhere RdTh-Verunreinigungen, wie Tabelle 25 zeigt (Kurven 63,64,65).

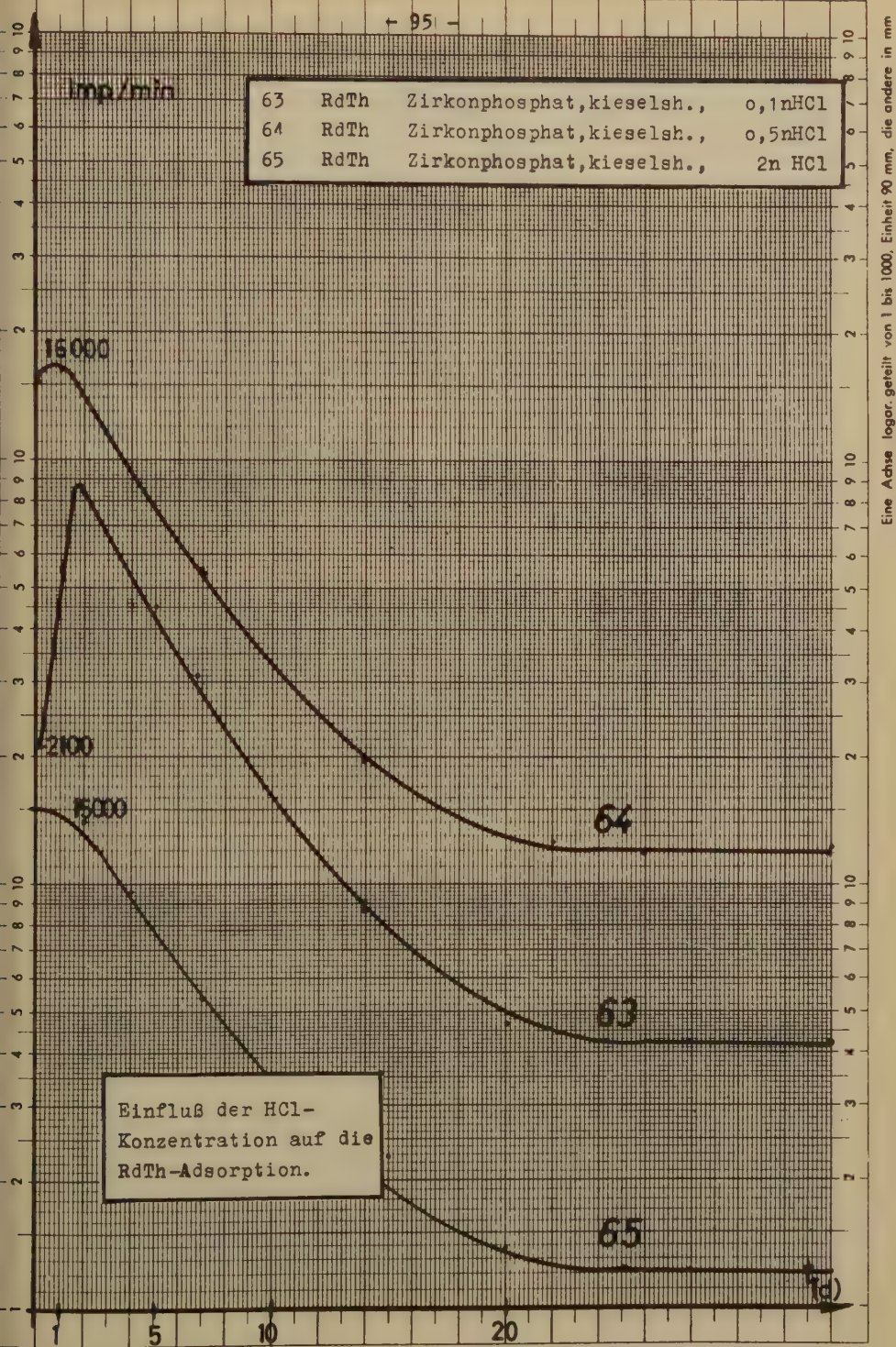


Tabelle 25

RdTh

Ver- such			aufgege- ben Imp/min	Eluierte Imp/min			Prozentuale Verunreinigung
				Anf.- Wert	Maximum	End- wert	
63	Zr-Phosph.	0,1n HCl	35 000	2100	8 320	430	3,6%
64	"	0,5n HCl	35 000	16000	17 000	1200	6,9%
65	"	2n HCl	35 000	15000	-	1200	8,0%

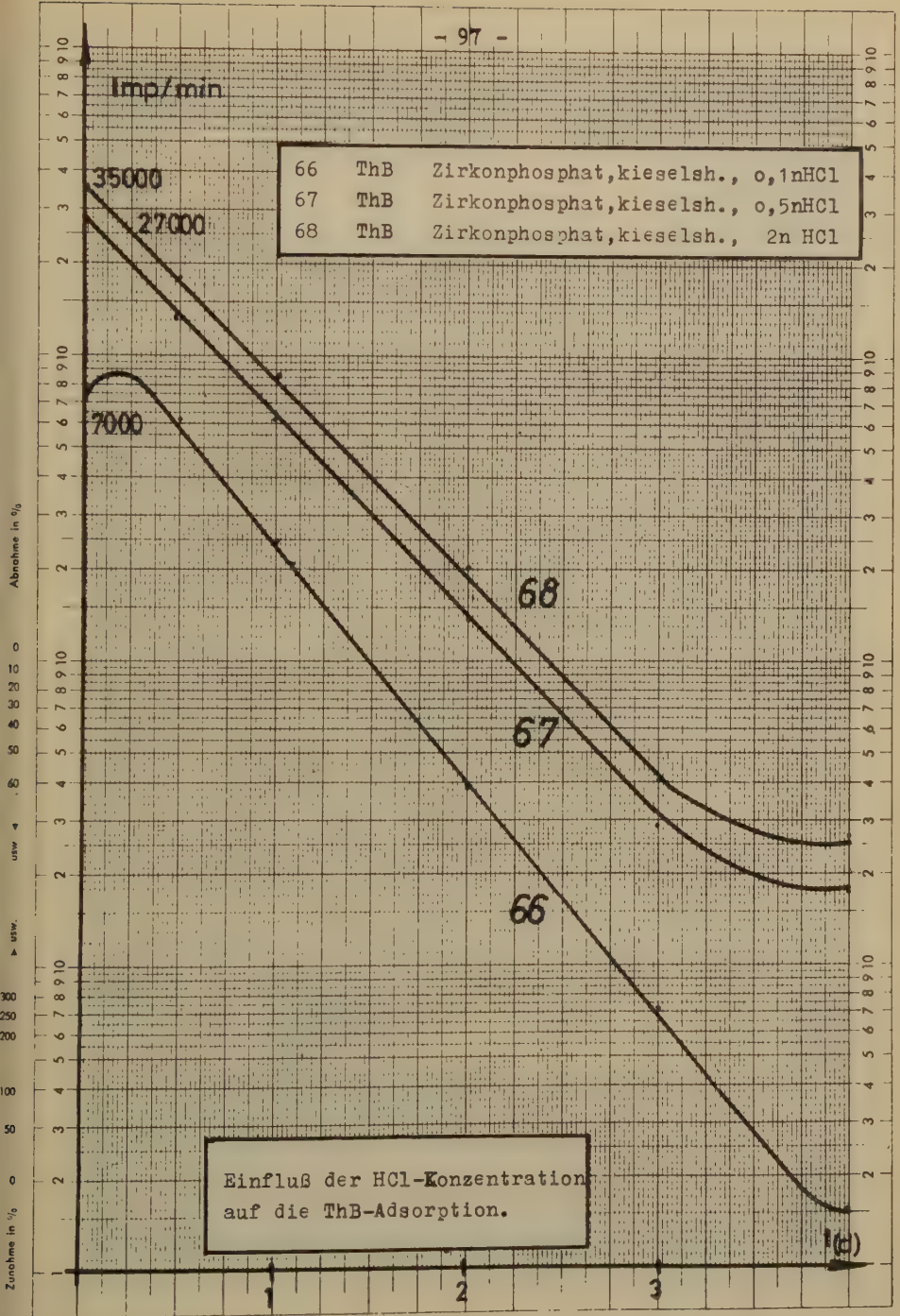
Man sieht, daß zwischen dem reinem und dem Kieselensäurehaltigen Zirkonphosphat graduelle Unterschiede in der Austauschfähigkeit bestehen. Es ist dabei nicht recht ersichtlich, welche Ursache die schlechteren Eigenschaften haben.

Vielleicht entstehen durch den Zusatz von Kieselensäure neben Zirkonphosphat auch Zirkonsilikate, welche keine adsorptiven Eigenschaften aufweisen.

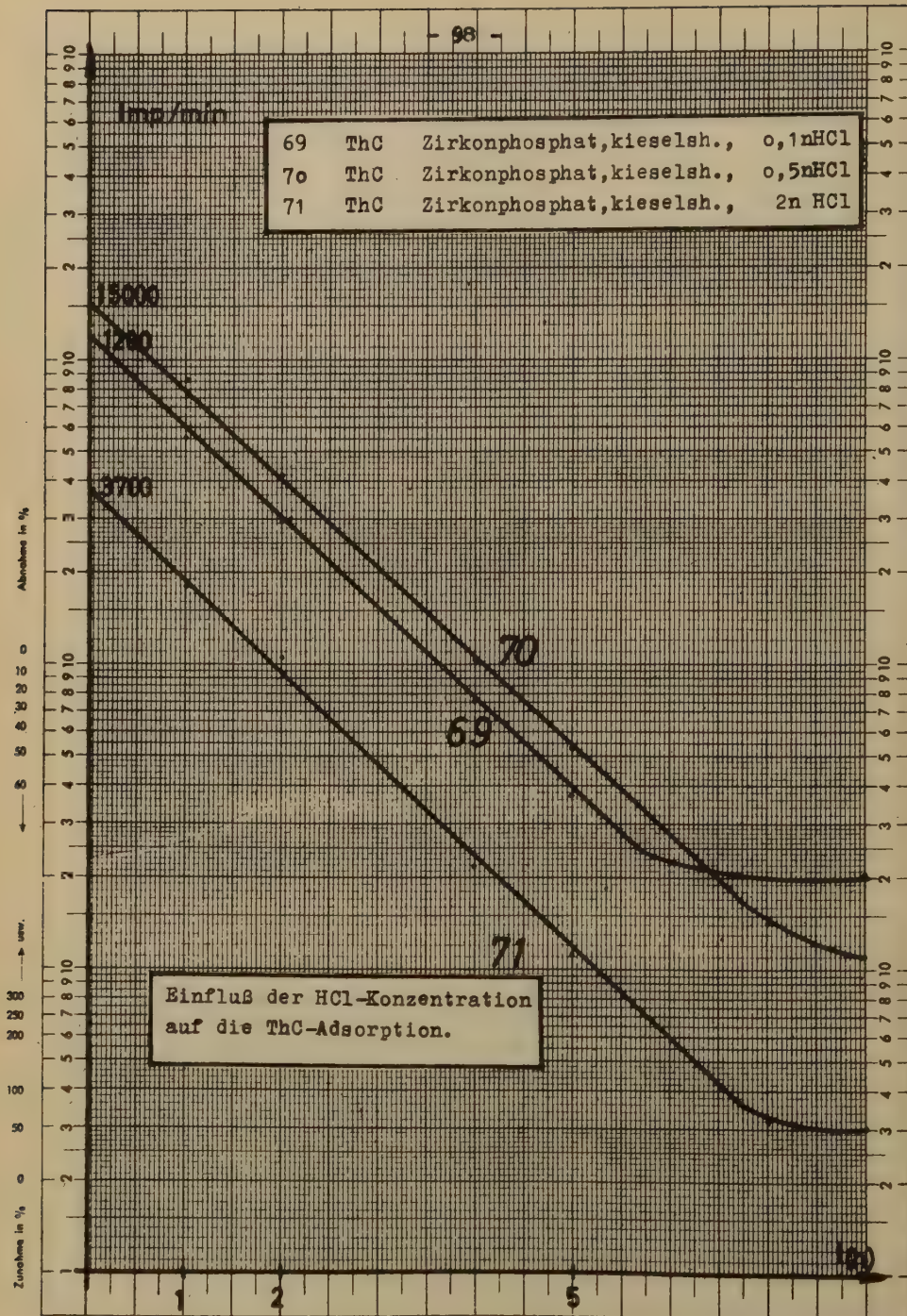
ThB, ThC. Zur weiteren Aufklärung der Adsorptionsverhältnisse in der RdTh-Reihe wurden die Zerfallsprodukte ThB und ThC rein hergestellt und nach den gleichen Methoden getestet (Tabelle 26). Sowohl das ThB als auch das ThC laufen in 0,5n HCl und 2n HCl zum größten Teil durch (Kurven 67,68,70,71).

In 0,1n HCl wird das Blei-Isotop ThB dagegen zu 50% adsorbiert, während das Wismut-Isotop ThC sogar zu etwa 95% adsorbiert wird. (Kurven 66,69).

Ein kurzer Anstieg der Kurve 66 in den ersten 2 Stunden nach der Elution deutet auf eine ThC-Nachbildung hin. Diese ist ein Beweis für die bevorzugte ThC-Adsorption an unserem Austauscher in 0,1n HCl.



Eine Achse logor. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab



Eine Achse logarithmisch geteilt von 1 bis 10000, Einheit 0,25 mg, die andere in mm

Tabelle 26

ThB

Ver- such		aufgege- ben Imp/min	Eluierte Imp/min		Eluiert
			Anfangswert	Endwert	
66	0,1n HCl	14000	7000	15	50%
67	0,5n HCl	33000	27000	180	82%
68	2n HCl	35000	35000	250	100%

ThC

69	0,1n HCl	25000	1200	20	4,8%
70	0,5n HCl	17000	15000	110	88%
71	2n HCl	4100	3700	30	90%

Diese Ergebnisse decken sich mit orientierenden Versuchen, die an reinem Zirkonphosphat ausgeführt wurden.

⁹⁰Sr/Y. Das kieselsäurehaltige Zirkonphosphat wurde auch auf spezifische Adsorptionseigenschaften für Strontium oder Yttrium getestet. Es wurden bei allen Versuchen 1 μC ⁹⁰Sr/Y (etwa 62000 Imp/min) eingesetzt und folgendes Ergebnis erzielt.

Tabelle 27

⁹⁰Sr/Y

		aufgege- ben Imp/min	Eluierte Imp/min	
			Anfangswert	Endwert
Zirkonphosphat	0,1n HCl	62000	32 000	39 000
"	0,5n HCl	62000	37 000	37 000
"	2n HCl	62000	39 000	39 000

Neben einer erheblichen Verringerung der Gesamtausbeute um etwa 40 - 50%, die in allen Fällen für eine Adsorption des Sr/Y-Gleichgewichtes spricht, kann man nur in 0,1n HCl von einer unwesentlichen Adsorption des Yttrium sprechen, das dann bis zur Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes nachgebildet wird.

Im Falle der Zirkonphosphatfällung auf Trägern wurde bei Elution

mit Salzsäure eine Gesamtadsorption etwa 60% des Sr/Y-Gleichgewichtes beobachtet, unabhängig von der HCl-Konzentration.

Lanthaniden. Bereits im Abschnitt der Zirkonphosphatfällungen auf Trägern wurde auf die Adsorption der Seltenen Erden am Beispiel des ^{144}Ce in schwefelsaurer Lösung hingewiesen.

Es wurden auch Versuche an kieselensäurehaltigem Zirkonphosphat mit ^{147}Pm und ^{155}Eu ausgeführt, die in 0,5n HCl zu dem Ergebnis führten, daß sowohl Promethium als auch Europium fast quantitativ eluiert werden.

Tabelle 28

			Impulse/min		%
			aufgegeben	eluiert	
^{147}Pm	Zirkonphosphat	0,5n HCl	20 000	19 600	98
^{155}Eu	"	0,5n HCl	30 000	25 800	86

Austauschversuche mit inaktiven Ca- und Mg-Lösungen. Um ein vollständiges Bild über die Austauschergebnisse in der Reihe der Erdalkalien zu bekommen, wurden Elutionsversuche an Zirkonphosphat mit 0,1n Lösungen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid in 0,1n HCl ausgeführt. Je 15 ml dieser Lösungen sowie anschließend 20 ml 0,1n HCl wurden über Zirkonphosphatsäulen unter 0,1n HCl gegeben, fraktioniert - d.h. je 5 ml Eluat - aufgefangen und komplexometrisch titriert.

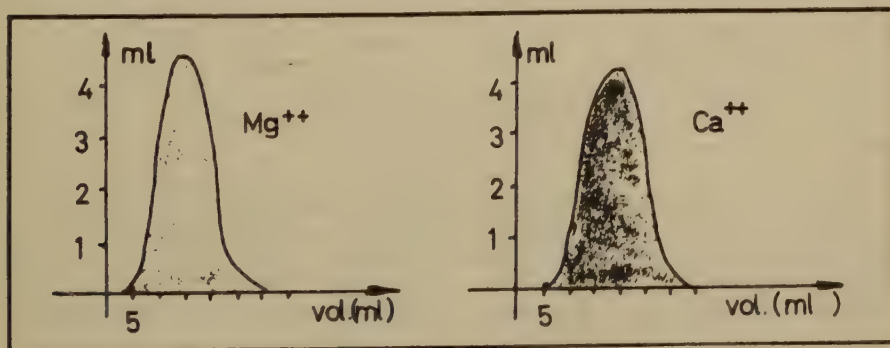
- Titration des Mg^{++} : Die saure Lösung wurde auf 50 ml verdünnt und mit NaOH neutralisiert. Nach Lösung von 1 - 2 MERCK-Puffer-tabletten (mit Indikator) und Zugabe von etwa 1 ml 25%igem Ammoniumhydroxyd wurde mit 0,1n Titriplex III-Lösung bis zum deutlichen Umschlag von Rot nach Grün titriert. 1 ml Titriplex III = 2,432mg Mg.
- Titration des Ca^{++} : Die saure, auf 50 ml verdünnte Lösung wurde mit NaOH auf pH 12 eingestellt und gegen Murexid mit Titriplex III-Lösung von Orange nach Violett titriert. 1 ml Titriplex III-Lösung (0,1n) = 4,00mg Ca.

Tabelle 29

Titriplex-Verbrauch pro 5 ml		
	Mg	Ca
5	0,25	0
5	3,52	2,75
5	4,65	3,75
5	3,08	4,25
5	0,41	2,13
5	0	0,25
5	0	0
$\Sigma_{\text{exp.}}$	14,5 ml	14,8 ml
$\Sigma_{\text{theor.}}$	15,0 ml	15,0 ml

An diesen beiden Beispielen sehen wir, daß Erdalkalien fast nicht adsorbiert werden, so daß bereits nach der Elution des ersten Zwischenraumvolumens der Durchbruch erfolgt.

Insgesamt wurden von 15 ml der aufgegebenen Lösungen 14,5 ml bzw. 14,8 ml durch Titration im Eluat wiedergefunden. Mg^{++} - und Ca^{++} -Ionen wurden nicht adsorbiert.

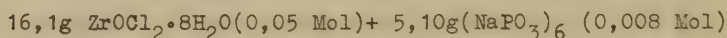
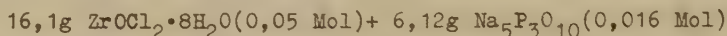


6.) Adsorptionsversuche an anderen Phosphaten

Die überaus einfache Möglichkeit der Herstellung anorganischer Austauschersubstanzen nach dem Fällungsverfahren unter Zusatz von Kieselsäure und Aceton gestattet, bei Variation der anionischen Komponente auch Fällungen von Zirkonoxychlorid mit Natriumhypo-

phosphat, Natriumhexametaphosphat und Natriumtriphosphat herzustellen. Außerdem wurde kieseelsäurehaltiges Zirkonarsenat und Titanphosphat gefällt.

Die Zusammensetzung des Zirkonhypophosphates, des Titanphosphates und Zirkonarsenates wurde entsprechend den auf Seite angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen gewählt. Ebenso wurden die Fällungen mit Natriumtriphosphat und Natriumhexametaphosphat wie folgt stöchiometrisch berechnet:



Die so hergestellten Verbindungen wurden mit den gleichen Radionukliden auf ihre Adsorptionseigenschaften hin untersucht.

$^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$. Wir verfolgen zunächst wieder die Adsorption des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ an verschiedenen anorganischen Austauschern und vergleichen die Ergebnisse mit denen des Zirkonphosphates.

Bei folgenden Versuchen wurden stets etwa 6 000 Imp/30 sec $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ aufgegeben und anschließend mit 0,1n HCl sowie 0,5n HCl eluiert. Der Aktivitätsabfall wurde mit Geiger-Müller-Zählrohren gemessen. Das kieseelsäurehaltige Zirkonphosphat überragt - mit Ausnahme des Titanphosphates in 0,1n HCl - alle anderen Verbindungen.

Tabelle 30

	0,5n HCl		0,1n HCl	
	Imp/30 sec		Imp/30 sec	
	Anf.-Wert	Endwert	Anf.-Wert	Endwert
Zirkonphosphat	1 700	0	1 380	0
Zirkonhypophosphat	3 600	3 400	700	430
Zirkonhexametaphosphat	870	130	360	300
Zirkontriphosphat	3 900	2 900	1 100	590
Titanphosphat	4 600	3 600	1 000	11
Zirkonarsenat	6 200	6 000	4 200	3 200

Zr-hypophosphat und Zirkontriphosphat adsorbieren in 0,1n HCl teilweise Cs und Ba, während sie bereits in 0,5n HCl beides weitgehend durchlassen.

Zirkonhexametaphosphat wirkt dagegen auch noch unter 0,5n HCl stark adsorbierend auf das $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Gleichgewicht.

Während das Zirkonarsenat im wesentlichen keine Adsorptionseigenschaften aufweist, ist das Titanphosphat unter 0,1n HCl zur Darstellung des $^{137}\text{Ba}^m$ aus dem Gleichgewichtsgemisch geeignet (etwa 1% RdTh wird miteluiert). Schon mit 0,5n HCl allerdings läßt sich auch das Cs weitgehend ablösen.

Für die praktische A b t r e n n u n g des Ba vom Cs sind alle diese neuen untersuchten Adsorbentien weit weniger geeignet als das ausgezeichnete Zirkonphosphat.

Zur A d s o r p t i o n des gesamten $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Gleichgewichtes eignet sich dagegen das Zirkonhexametaphosphat ausgezeichnet, da auch in 0,5n HCl etwa 85% der Gesamtbeladung adsorbiert bleiben.

RdTh, ThB und ThC. Ausführliche Untersuchungen mit dem RdTh-Gleichgewicht wurden nur mit dem Zirkonhypophosphat gemacht.

Hierbei wurde festgestellt, daß kieselsäurehaltiges Zirkonhypophosphat zur Reindarstellung des ThX gut geeignet ist.

Es übertrifft in dieser Hinsicht das entsprechende Zirkonphosphat. Allerdings ist in 0,1n HCl die Absolutausbeute sehr gering - von 35 000 Imp/min wurden nur 400 Imp/min eluiert - so daß man besser in 0,5n HCl arbeitet.

Man kommt dann zu einer prozentualen Verunreinigung des ThX mit 0,9% RdTh bei einer Ausbeute von etwa 30% (Kurven 72-73). Bei 2n HCl wird RdTh schon zu 6,7% miteluiert (Kurve 74).

Tabelle 31

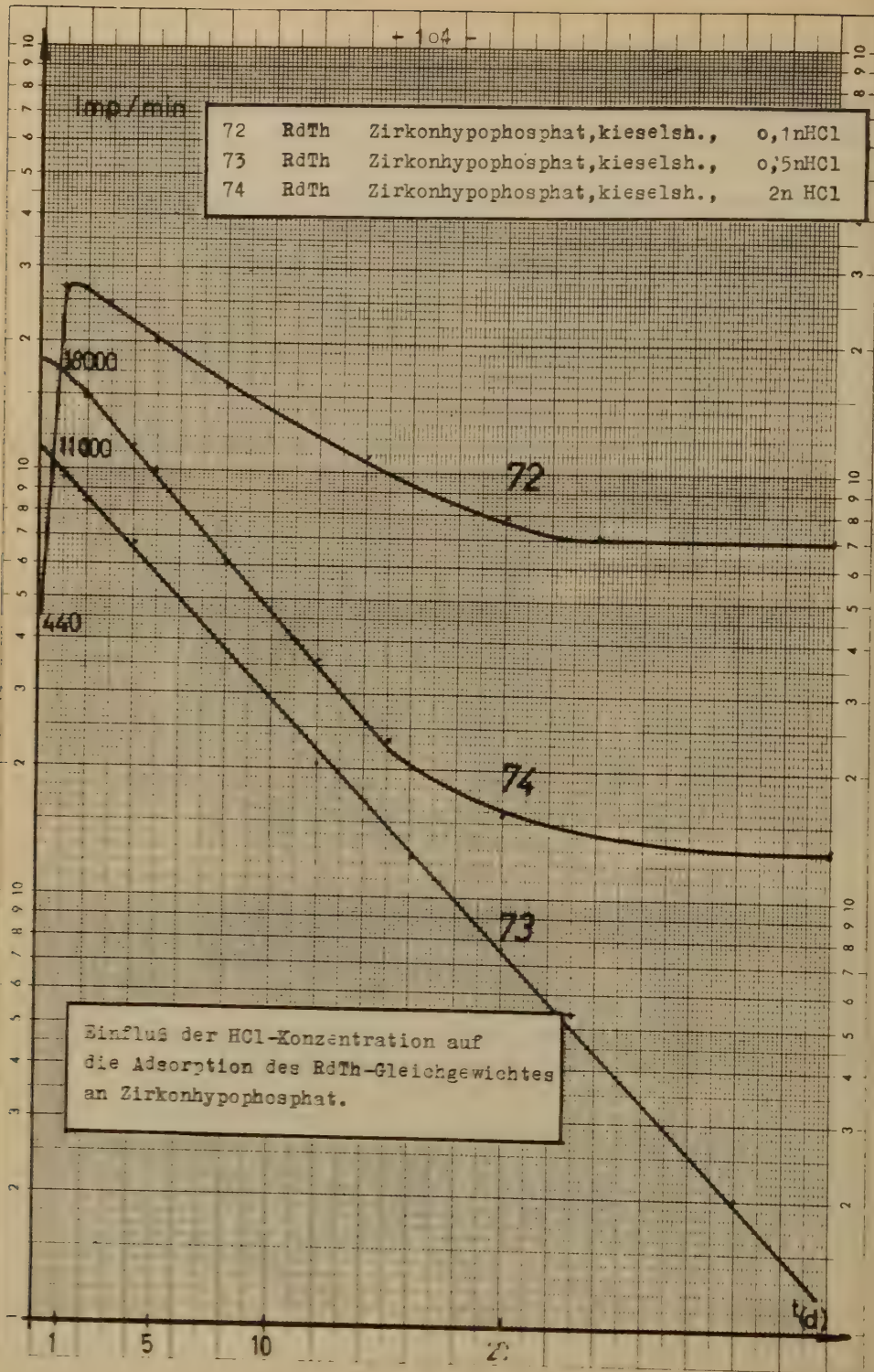
Ver- such			aufge- ben Imp/min	Eluierte Imp/min			Proz. Verunrein. %
				Anf.- Wert	Maxi- mum	End- wert	
72	RdTh auf Zr-hypo- phos- phat	0,1n HCl	35000	400	2700	70	3,4
73		0,5n HCl	35000	11000	11000	100	0,9
74		2n HCl	35000	18000	18000	1300	6,7

Beim Vergleich mit Zirkonhypophosphat auf vorgeformten Trägern (Silikagel) zeigt sich, daß in beiden Fällen das RdTh weitgehend adsorbiert wird und das ThX durchläuft(vgl.S.74).

Sowohl das Zirkonphosphat auf Trägern als auch das kieselsäurehaltige Zirkonphosphat wird von Zirkonhypophosphatfällungen mit

mp/min

72	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	0,1nHCl
73	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	0,5nHCl
74	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	2n HCl



Einfluß der HCl-Konzentration auf
die Adsorption des RdTh-Gleichgewichtes
an Zirkonhypophosphat.

Kieselsäurezusatz im Falle der ThX-Reindarstellung übertroffen. Während in allen diesen Fällen in 0,5n HCl eine Verunreinigung der ThX-Lösung an RdTh zwischen 2,5 und 6% gemessen wurde, reduziert sich diese hier auf weniger als 1%.

Kieselsäurehaltiges Zirkonhypophosphat eignet sich in 0,5n HCl zum Generator für ThX. Es läßt sich jeweils nach Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, also nach 30d, neu abzapfen (Kurven 75-77).

Tabelle 32

Versuch			aufgegebene Imp/min	Eluierte Imp/min		Prozentuale Verunreinigung
				Anf.-Wert	End-Wert	
75	Zr-Hypophos-	nach 1 d el.	35000	11000	100	0,84%
76	phat	nach 30 d el.	35000	4000	40	0,99%
77	"	nach 60 d el.	35000	6200	90	1,5%

Wenn auch die absolute Ausbeute gegenüber der Versuchsreihe mit reinem Zirkonphosphat nur etwa 35% beträgt, so ist doch die einfache Herstellungsmöglichkeit kieselsäurehaltigen anorganischen Austauscher ein wesentlicher Vorzug dieser Methode.

Die Abklingkurve der ThX-Lösung in 0,5n HCl zeigen von Anfang an einen Abfall mit der Halbwertszeit von 3,6d. Dies ist ein Zeichen dafür, daß ThB und ThC im wesentlichen miteluiert wurden. Im Falle der ThB- und ThC-Adsorption wäre ein kurzer Anstieg aufgrund der Nachbildung bis zur Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichtes aufgetreten.

Eine allgemeine Untersuchung in der RdTh-Reihe wurde noch den rein dargestellten Tochtersubstanzen ThB und ThC zuteil. Elutionen mit 0,1n HCl, 0,5n HCl und 2n HCl wurden an den verschiedenen Austauschern ausgeführt.

Da in 2n HCl in allen Fällen eine quantitative Elution sowohl für ThB als auch für ThC stattfindet, werden in Tabelle 33 nur die Ergebnisse in 0,1n HCl und 0,5n HCl gegenübergestellt.

mp/min

5200

4000

11000

75	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 1h el.
76	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 30d el.
77	RdTh	Zirkonhypophosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 60d el.

Einfluß der Wartezeit
auf die Elution des
RdTh-Gleichgewichtes
an Zirkonhypophosphat.

77

76

75

t(d)

Tabelle 33

0,1n HCl

	ThB			ThC		
	Imp/min		%	Imp/min		%
	aufgege- ben	eluiert		aufgege- ben	eluiert	
Zr-Hypophosph.	14 000	150	1,1	25 000	110	0,4
Zr-Hexametaph.	14 000	160	1,1	25 000	84	0,3
Zr-Triphosph.	22 000	140	0,6	25 000	208	0,8
Ti-Phosphat	33 000	1 300	4,0	4 100	180	4,0
Zr-Arsenat	25 000	16 000	64	10 000	8 000	80

0,5n HCl

Zr-Hypophosph.	35 000	17 000	49	17 000	13 000	76
Zr-Hexametaph.	35 000	35 000	100	17 000	14 000	82
Zr-Triphosph.	33 000	20 000	60	17 000	16 000	94
Ti-Phosphat	33 000	23 000	70	4 100	4 000	97
Zr-Arsenat	20 000	11 000	55	4 100	4 100	100

Bei allen Versuchen wurde die Abklingkurve eines nicht ausgetauschten aliquoten Teiles der radioaktiven Lösung mit der des entsprechend ausgetauschten Teiles verglichen. Durch Extrapolation auf den gleichen Anfangszeitpunkt erhält man die aufgegebene und die wahre eluierte Aktivität, die in den Tabellen angegeben ist.

Gegenüber dem mit H_3PO_4 hergestellten Zirkonphosphat ist auffallend, daß ThB und ThC an den hier behandelten Austauschern in 0,1n HCl wesentlich stärker adsorbiert wird.

Es findet eine auffallende Adsorption der Blei- und Wismut-Isotope an allen Phosphaten statt, während das Zirkonarsenat beide weitestgehend durchläßt.

$^{90}Sr/Y$. Wie wir früher gesehen haben, wurde $^{90}Sr/Y$ am kieselsäurehaltigen Zirkonphosphat - bei teilweiser Adsorption beider Komponenten - nicht abgetrennt.

Zirkonhypophosphat zeigt in 0,1n HCl eine weitgehende Abtrennung des Yttrium, und zwar unter Adsorption des Yttrium bei Elution des

Strontium (Kurve 78).

Der Anstieg der Impulsrate des Eluates auf den zehnfachen Wert ist ein Zeichen für die vollständige Trennung.

Das umgekehrte liegt beim Zirkonhexametaphosphat vor, welches in 0,1n HCl das Yttrium teilweise durchläßt bei fast vollständiger Adsorption des Strontium (Kurve 80). Erhöht man in diesem Fall die HCl-Konzentration so beweist der starke Aktivitätsanstieg des Eluates die bevorzugte Adsorption des Yttrium zu etwa 90% (Kurve 81).

Zirkontriphosphat adsorbiert in 0,1n HCl das gesamte $^{90}\text{Sr/Y}$ -Gleichgewicht quantitativ.

Titanphosphat und Zirkonarsenat verhalten sich gegenüber $^{90}\text{Sr/Y}$ wie das Zirkonphosphat. Beide Komponenten werden teilweise adsorbiert.

Bei den in Tabelle 34 angegebenen Versuchen wurde mit einer Aktivität von $1 \mu\text{C } ^{90}\text{Sr/Y}$ (etwa 60 000 Imp/min) beladen und nach einer Einwirkzeit von 24h eluiert.(s.Kurven 78-81).

Tabelle 34

	0,1n HCl		0,5n HCl		2n HCl	
	Eluierte Imp/min		Eluierte Imp/min		Eluierte Imp/min	
	Anfangs-Wert	Endwert	Anfangs-Wert	Endwert	Anfangs-Wert	End-Wert
Zr-Hypophosph.	700	7 000	7 800	34 000	24 600	34000
Zr-Hexametaphosph.	4 000	170	3 500	28 000	38 000	43000
Zr-Triphosphat	190	190	26 000	38 000	31 800	32000
Ti-Phosphat	42 000	45 000	32 000	32 000	40 700	41000
Zr-Arsenat	35 000	36 000	37 000	37 000	42 700	43000

Lanthaniden. In den neuen Austauschern hat sich eine quantitative Adsorptionsmöglichkeit für die Elemente der seltenen Erden eröffnet. Austauschversuche mit ^{147}Pm und ^{155}Eu haben in 0,5n HCl gezeigt, daß Zirkonhypophosphat und Zirkonhexametaphosphat in der Lage sind, diese Elemente bis auf weniger als 1% zu adsorbieren.

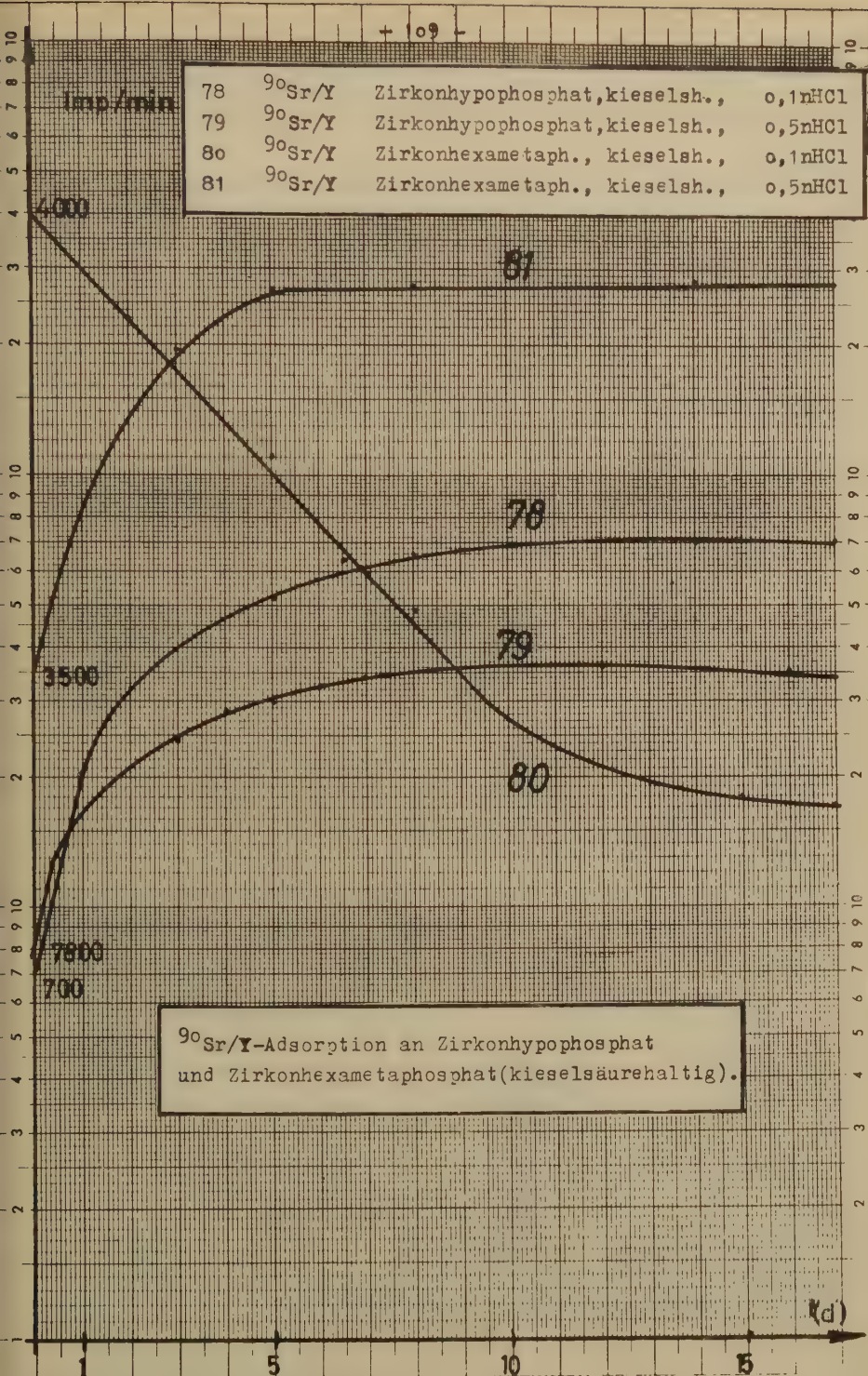


Tabelle 35

0,5n HCl

	^{147}Pm			^{155}Eu		
	Imp/min		el.	Imp/min		el.
	aufge- geben	eluiert	%	aufge- geben	eluiert	%
Zr-Phosphat	20 000	19 600	98	30 000	25 800	86
Zr-Hypophosph.	20 000	120	0,6	30 000	130	0,4
Ti-Phosphat	20 000	19 100	95	30 000	26 200	87
Zr-Arsenat	20 000	19 400	97	30 000	24 000	80
Zr-Hexametaphosph.	20 000	300	1,5	30 000	140	0,4

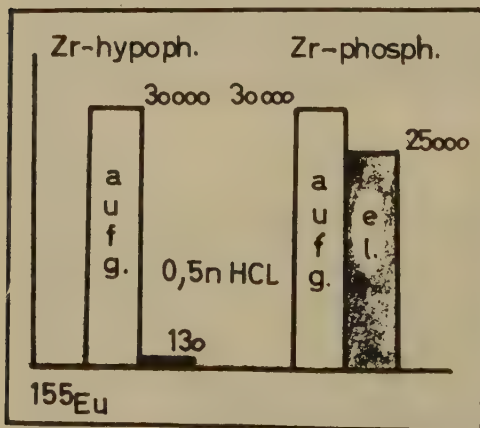
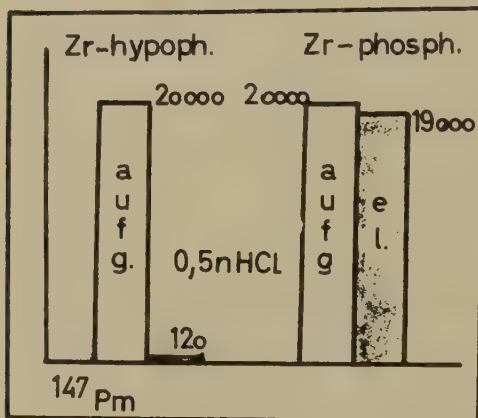


Tabelle 35 zeigt deutlich die Überlegenheit des Zirkonhypophosphates und des Zirkonhexametaphosphates bei der Adsorption der Seltenen Erden.

Elutionen mit 2n HCl desorbieren im Falle des Zirkonhexametaphosphates schon die Gesamtaktivität, während dies bei Zirkonhypophosphat erst bei 6n HCl der Fall ist.

Ein Vergleich mit dem entsprechenden Zirkonphosphat ist durch nebenstehende statistische Darstellung ohne weiteres möglich.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den am ^{90}Y gemachten Beobachtungen.

7.) Radioaktive Mifällungen - Versuche mit RdTh

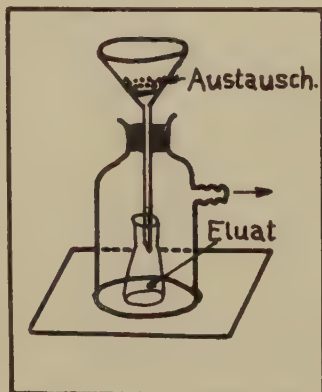
In Analogie zu den bisher ausgeführten säulenchromatographischen Versuchen soll nun festgestellt werden, ob die Fällung des kiesel-säurehaltigen Zirkonphosphates in A n w e s e n h e i t der RdTh-Aktivität gegenüber dem Säulenverfahren Vorteile bietet.⁽³⁷⁾

Die Fällung wird auf einem Glasfrittentrichter über einer evakuierbaren Glocke direkt in ein Meßschälchen oder in ein Erlenmeyer-Kölbchen abgesaugt. Es wurde hierbei erwartet, daß das Eluat nicht so rein sein könnte wie bei dem Säulenverfahren, da der stufenweise Austausch über die Säulenböden sich in allen chromatographischen Verfahren sehr bewährt hat.

Tatsächlich aber zeigen die Kurven 82 bis 84 auch für dieses vereinfachte Verfahren recht gute Austauschereigenschaften.

Die Zirkonphosphatfällung ist als Generator für ThX recht gut geeignet. Die Zirkonhypophosphat-Fällung (Kurven 85-87) liefert hier dagegen keine gute Abtrennmöglichkeit für das ThX. Bei wesentlich geringerer Gesamtausbeute wurde eine prozentuale Verunreinigung des Eluates an RdTh zwischen 5,0 und 16,8% festgestellt.

Die Abklingkurve des Zirkonhypophosphates zeigt, daß die eluierte Aktivität nicht aus ThX, sondern aus einem gestörten RdTh-Gleichgewicht besteht. Eine spezifische Adsorption findet hier nicht statt. (s.Tab.36,37).



imp/min

82	RdTh	Zirkonphosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 1h el.
83	RdTh	Zirkonphosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 8d el.
84	RdTh	Zirkonphosphat, kieselsh.,	0,5nHCl	nach 30d el.

25800

83

13000

84

82

Radioaktive Mitfällung bei
Zirkonphosphat. (RdTh)

t(d)

85	RdTh	Zirkonhypoph., kieselsh.,	0,5nHCl	nach 1h el.
86	RdTh	Zirkonhypoph., kieselsh.,	0,5nHCl	nach 8d el.
87	RdTh	Zirkonhypoph., kieselsh.,	0,5nHCl	nach 30d el.

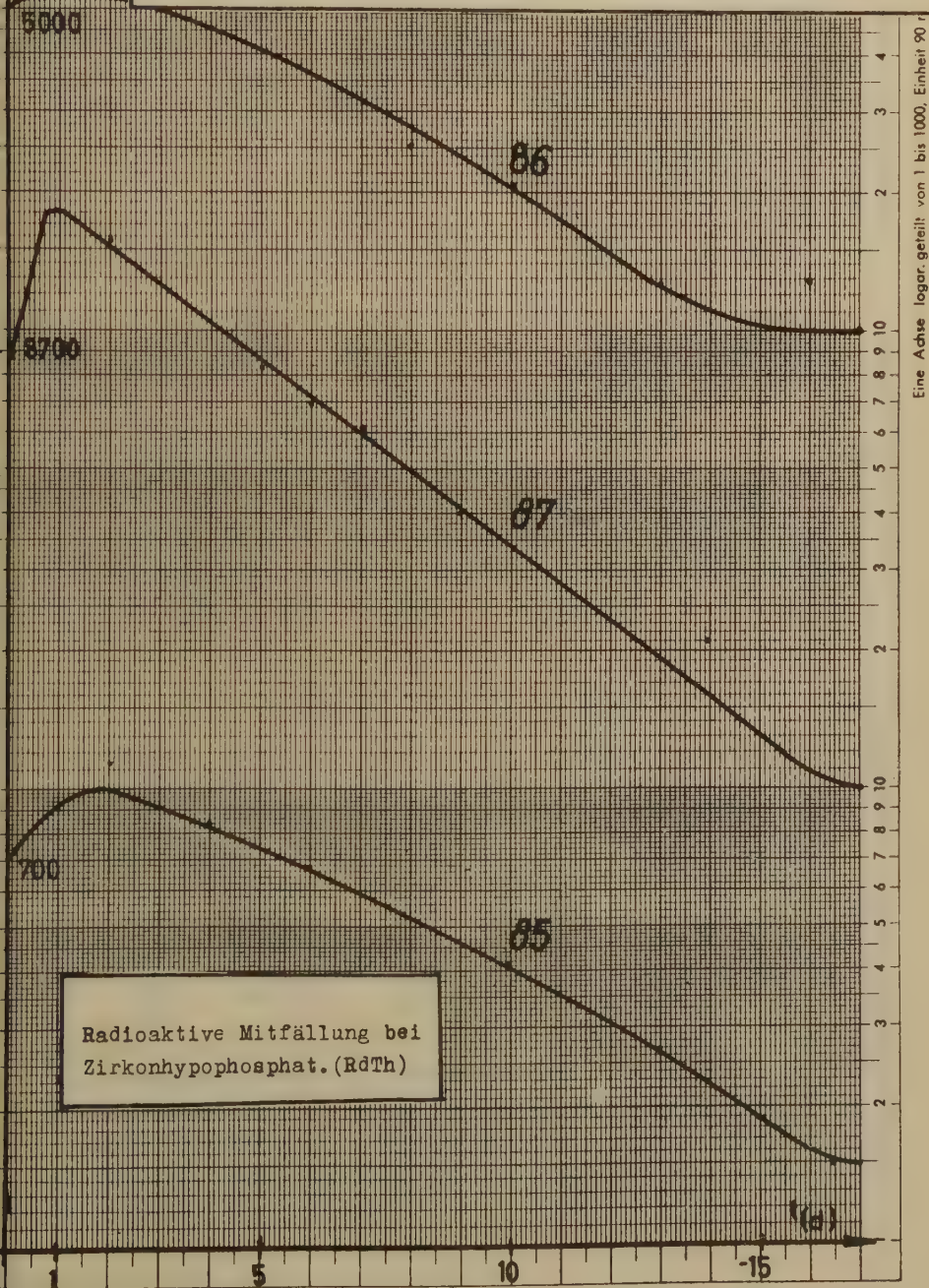


Tabelle 36

Zirkonphosphat 0,5n HCl 2 uC RdTh = 70 000 Imp/min				
Ver- such		Eluierte Imp/min		Prozentuale Verunreinigung
		Anfangswert	Endwert	
82	1. Elution	25 800	840	3,2%
83	2. Elution	8 500	500	5,9%
84	3. Elution	13 000	600	3,4%

Tabelle 37

Zirkonhypophosphat 0,5n HCl 2 uC RdTh = 70 000 Imp/min					
Ver- such		Eluierte Imp/min			Prozentuale Verunreinigung
		Anfangswert	Maximum	Endwert	
85	1. Elution	700	1 000	150	12,5%
86	2. Elution	5 000	5 600	1 000	16,8%
87	3. Elution	8 700	18 000	1 000	5,0%

V. M e ß t e c h n i k

Impulszählung mit dem Geiger-Müller-Zählrohr: Die mit der Aktivität beladenen Säulen werden zunächst mit 10 ml Elutionsmittel langsam tropfend eluiert und dann mit 5 ml nachgespült.

Das Gesamtvolumen wird in kleinen Erlenmeyer-Kolben aufgefangen und zur Messung an einem Glasstab entlang in ein genau 15 ml fassendes Meßschälchen gegeben.

Es hat sich bewährt, Betastrahler bei Grenzsichtdicke direkt aus der Lösung zu messen, da dadurch auf einfache Weise stets einheitliche, vergleichbare Werte erhalten werden.

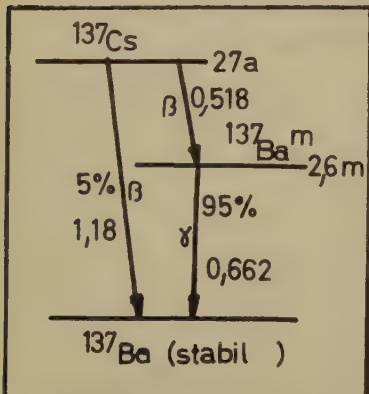
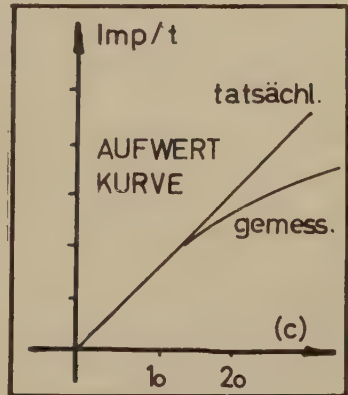
Die Aktivität der Meßschälchen wird mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres (TGC2, Tracerlab) und eines Zählgerätes (Friesseke & Hoepfner GmbH, FH 90) ermittelt. Da letzteres kein Zeitsteuerteil besitzt, wurde die Zeit mit einer Stoppuhr registriert. Im Verlauf der Arbeit werden allgemein die gemessenen Zählraten (Imp/

Zeit) als Maß für die Aktivität angegeben. Dabei ist zu beachten, daß diese Werte bereits korrigiert sind.

Korrekturen sind für alle Messungen erforderlich, da

- 1.) die Meßanordnung einen Nulleffekt besitzt, der durch äußere Einflüsse - Höhenstrahlung, unzureichende Abschirmung gegen Aktivitäten im Meßraum, Verunreinigung der Meßkammer (Dekontaminierung) - bestimmt wird;
- 2.) wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Zähl-einrichtung bei hohen Impulsraten weniger Impulse registriert werden, als tatsächlich vorhanden sind.

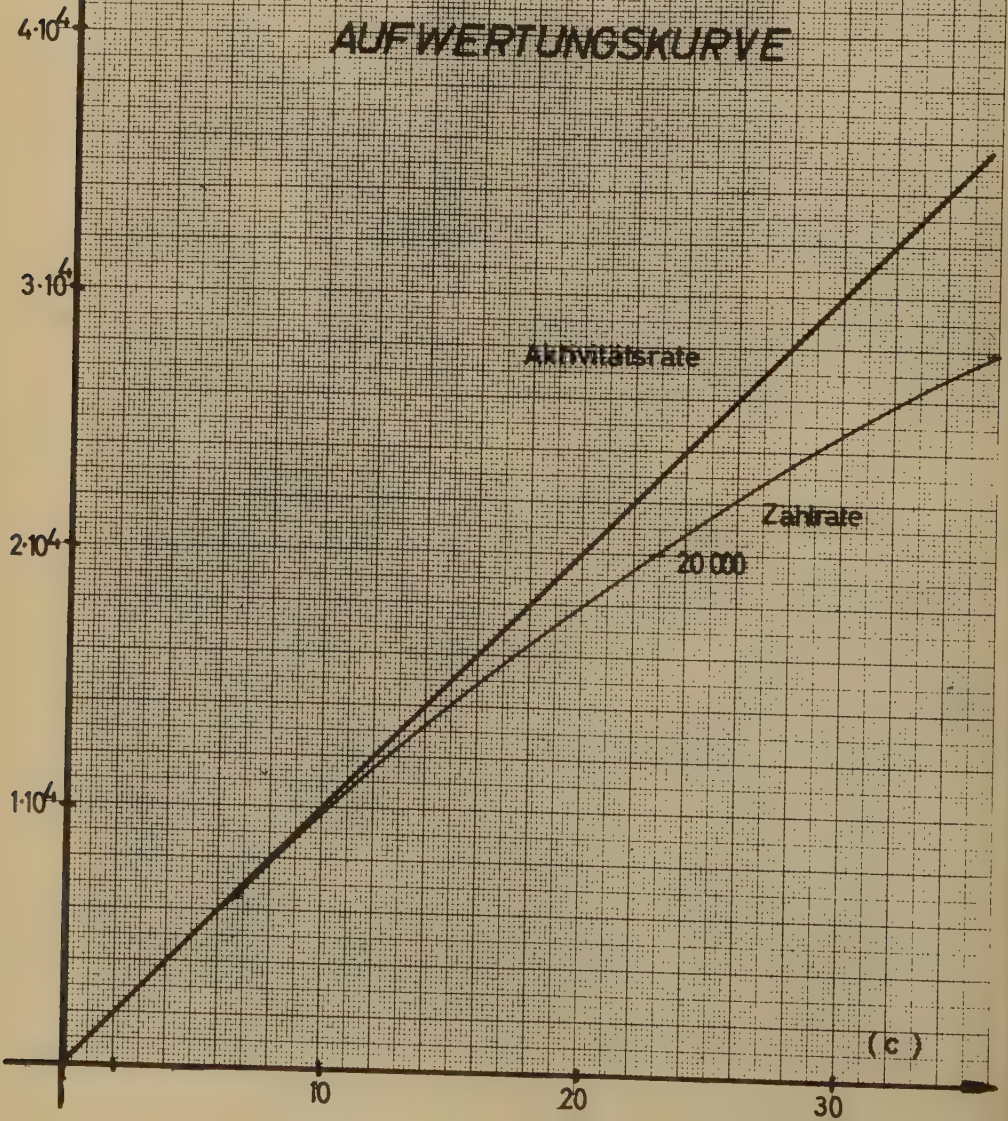
Während der Nulleffekt täglich neu bestimmt werden kann, wird die tatsächliche Aktivität aufgrund einer Aufwertungskurve, die durch Messungen verschiedener ^{90}Sr -Lösungen bekannter Aktivität ermittelt wurde, aus der gemessenen Zählrate bestimmt (s. Aufwertungskurve



Eine weitere Schwierigkeit, die besonders bei der Behandlung der $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ -Trennung aufgetreten ist, ist die mangelhafte Ansprechempfindlichkeit der Geiger-Müller-Zählrohre für Gamma-Strahlen. Betrachten wir das nebenstehende Zerfallsschema des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$, so sehen wir, daß das ^{137}Cs zu 95% in das metastabile ^{137}Ba übergeht, dessen Gammastrahlung ($0,662$ MeV) bei der schwachen Gammaempfindlichkeit der Zählrohre nur

Imp/min

AUFWERTUNGSKURVE



sehr schlecht zu messen ist.

Deshalb liegen die tatsächlichen Ausbeuten für die Reindarstellung des Barium aus dem Cs/Ba-Gleichgewicht bei Messungen mit Geiger-Müller-Zählrohren etwa um den Faktor 10 günstiger. Obwohl im letzten Teil der Arbeit Messungen mit Szintillationszählern angegeben werden, wird im ersten Teil öfters auf Geiger-Müller-Zählrohr-Messungen verwiesen, um wenigstens qualitative Aussagen über einen Adsorptionsvorgang machen zu können.

Ein ähnliches Problem der Meßergebnisauswertung wurde beim $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ behandelt, wo ein erheblicher Unterschied der Beta-Energien (0,54 MeV und 2,27 MeV) zu einer unterschiedlichen Registrierung der Impulse führt (s.S. 64).

Szintillationszählung: Die Messungen wurden je 10 sec lang in kalibrierten 3 ml Röhrchen in einem Bohrlochkristall (NaJ/Tl) mit dem TMC-Einkanalanalysator und einem Berkeley-Beckmann-Zählgerät (7160 B) ausgeführt.

Um einen Vergleich zwischen der Zählausbeute des Szintillationszählers und des Geiger-Müller-Zählrohres für reines $^{137}\text{Ba}^m$ zu haben, wurde die gleiche Lösung einmal im Szintillationszähler und dann ein anderes Mal - auf 15 ml verdünnt - im Geigerzähler gemessen.

Es läßt sich sehr leicht auf den gleichen Zeitpunkt extrapolieren, so daß man zu Vergleichswerten kommen kann.

Die auf diese Weise bestimmten Zählraten liefern folgendes Ergebnis:

Geiger-Müller-Zählrohr: 1 380 Imp/30 sec

Szintillationszähler : 36 870 Imp/10 sec

so daß $3 \frac{1380}{36870} = 1:80$ ist, und ein im Geiger-Müller-Zählrohr gezählter Impuls 80 Impulse im Szintillationszähler auslöst.

Ü B E R B L I C K

Schwerlösliche anorganische Fällungen sind oft so fein dispers, daß sie zu Austauschversuchen nach dem Säulenverfahren ungeeignet sind. Es wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, welches gestattet, derartige Substanzen auch in technischem Maßstab herzustellen und in geeigneter Weise zu granulieren.

Dieses Verfahren wurde zur Fällung von Phosphaten des Zirkons eingesetzt. Der Fall des $^{137}\text{Cs}/\text{Ba}$ zeigt, daß man mit diesen Adsorptionsmitteln zu spezifischeren Adsorptionen kommt, als es mit organischen Austauschern der Fall ist.

Es konnten Systeme entwickelt werden, mit deren Hilfe einzelne Komponenten aus Nuklidgemischen spezifisch abgetrennt werden können. So adsorbiert z.B. kieselsäurehaltiges Zirkonphosphat in HCl ein- und vierwertige Kationen (Cs, Th), während zwei- und dreiwertige (Sr, Y, Seltene Erden) im wesentlichen eluiert werden. Kieselsäurehaltiges Zirkonhypophosphat adsorbiert dagegen drei- und vierwertige Ionen (Y, Seltene Erden, Th), läßt aber einwertige durch (Cs).

Wie zahlreiche neue Veröffentlichungen erkennen lassen, scheint es sehr aussichtsreich zu sein, die Adsorptionseigenschaften der Zirkonphosphate und ähnlicher anorganischer Verbindungen weiter zu untersuchen. Da diese thermisch sehr beständig sind, lassen sich neue Effekte durch Variation der Temperatur erzielen.

Während H u r é (38) sich z.B. mit dem Hochtemperaturverhalten des fertigen Austauschers in Reaktoren beschäftigt, untersucht A l b e r t i (39) den Temperatureinfluß bei der Herstellung des Zirkonphosphates auf dessen Selektivität.

Eine andere zukünftige Verwendungsmöglichkeit wird von W e l l s (40) angegeben, der Trennungsmöglichkeiten auf papierchromatographischem Wege untersucht hat.

Auch mit Zirkonphosphat imprägniertes Papier wurde hergestellt. Es gestattet sowohl die Abtrennung der Erdalkalien voneinander als auch eine Trennung $\text{Th}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{VI}}$ in Milligramm-Mengen^(41,42).

Daß Alkalizellulosen Austauschereigenschaften besitzen und sich zur Abtrennung des ThX aus dem RdTh-Gleichgewichtsgemisch eignen,

ist bereits aus früheren Arbeiten bekannt⁽⁴³⁾. Das neue Verfahren der ThX-Darstellung ist aber bei größerem Trenneffekt wesentlich unempfindlicher gegenüber pH-Änderungen und deshalb leichter zu handhaben.

Zukünftiges Ziel anschließender Untersuchungen soll sein, auf dieser Basis weitere Systeme zu entwickeln und spezifische Adsorptionsbedingungen für einzelne Nuklide zu erarbeiten.

Diese Arbeit wurde im Rahmen von "Untersuchungen anorganischer Adsorbentien für die Trennung von Aktiniden und Kernspaltprodukten" durchgeführt, die vom Hessischen Minister für Wirtschaft und Verkehr über die Max Buchner-Forschungstiftung der DECHEMA gefördert wird. Für die aus diesen Mitteln bereitgestellte Unterstützung sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. G l e u möchte ich meinen aufrichtigen Dank für viele wertvolle Anregungen und Hinweise aussprechen.

Außerdem danke ich seinem Assistenten Herrn Dr. K.-H. K ö n i g für die stete Hilfsbereitschaft und vielseitige Unterstützung.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur angefertigt habe.

Frankfurt(Main), den 1. November 1961

Horst Schäfer

L E B E N S L A U F

Als Sohn des Dipl.-Ing. Ernst Schäfer wurde ich, HORST SCHÄFER, als jünster von zwei Söhnen am 1.1.1931 in Frankfurt/M.-Höchst geboren.

Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule zu Frankfurt/M.-Unterliederbach, anschließend das Leibniz-Realgymnasium zu Frankfurt/Main-Höchst bis zum Abitur im Jahre 1951.

Im Sommersemester 1951 begann ich mit dem Chemiestudium an der Johannes Gutenberg Universität zu Mainz. Wegen mangelnder Laborplätze wechselte ich bereits im Wintersemester desselben Jahres an die Karl Franzens Universität zu Graz über, um nach Abschluß der qualitativen analytischen Praktika mein Studium seit Wintersemester 1952/53 an der Johann Wolfgang Goethe Universität zu Frankfurt/Main fortzusetzen.

In den Semesterferien verdiente ich mir in den Farbwerken Hoechst als Werkstudent und später durch Literaturarbeiten für den Dechema-Literaturschnelldienst und den Steinkopfverlag mein Studiengeld.

1955 legte ich meine Diplom-Chemiker-Vorprüfung und 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Anschließend begann ich meine Diplomarbeit über das Thema "Versuche zur Darstellung von trägerfreiem ThX durch Ionenaustauscher" bei Herrn Professor Dr. Gleu, die ich im August 1959 beendete.

An die Diplomarbeit schloß sich die Dissertation an, die 1961 ihren Abschluß fand.

